

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**  
**FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS**



**TESIS DOCTORAL**

**Obtención de los 8-hidroxiquino leatos de aluminio (III) y galio (III) por precipitación homogénea en medio básico y estudio de los precipitados obtenidos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**María del Pilar Utrilla Sánchez**

DIRECTOR:

**Agustín Espinosa Boissier**

**Madrid, 2015**

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322355366

T1  
543  
VTR

OBTENCION DE LOS 8-HIDROXIQUINOLEATOS DE ALUMINIO (III)  
Y GALIO (III) POR PRECIPITACION HOMOGenea EN MEDIO BASICO  
Y ESTUDIO DE LOS PRECIPITADOS OBTENIDOS

616876779  
C 34970253

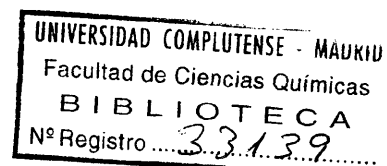
MEMORIA

que para optar al Grado de Doctor en Ciencias Químicas

presenta

MARIA DEL PILAR UTRILLA SANCHEZ

Madrid, 1975





La presente Tesis Doctoral ha sido realizada en el Departamento de Química Analítica de la Universidad Complutense de Madrid, regido por el Profesor Dr. D. Fernando Burriel Martí.

Ha sido dirigida por el Dr. D. Agustín Espinosa Boissier, Profesor Adjunto de este Departamento, a quien de seo expresar mi especial gratitud por la inestimable y afec tuosa colaboración prestada en todos los aspectos científicos y humanos.

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento al Dr. D. Juan Antonio Pérez Bustamante, Profesor Agregado de dicho Departamento que ha tenido a bien apadrinar esta Memo ria.

Debo mencionar, también, al Dr. D. Antonio Ruíz Amil, Investigador del Instituto de Química Inorgánica "Elhuyar" del C.S.I.C. por su inestimable ayuda en el estudio cristalográfico.

Mi más sincero agradecimiento a todos aquéllos que de alguna forma hayan contribuido a la elaboración de esta Tesis.





## INDICE

	<u>Página</u>
I. INTRODUCCION .....	13
II. REVISION BIBLIOGRAFICA .....	21
II.1. Generalidades .....	23
II.2. Métodos de precipitación por volatiliza- ción del disolvente orgánico .....	28
II.3. La 8-hidroxiquinoleína como formador de complejos quelatos .....	30
II.4. Los 8-hidroxiquinoleatos de aluminio (III) y galio (III) .....	39
 P A R T E    T E O R I C A	
III. ESTUDIO TEORICO DE SOLUBILIDAD Y EXTRACCION ....	41
III.1. Influencia del pH sobre la solubilidad de la 8-hidroxiquinoleína .....	43
III.2. Influencia del pH sobre la solubilidad de los 8-hidroxiquinoleatos de los metales trivalentes .....	48
III.2.1. Estudio general para cualquier catión trivalente .....	48
III.2.2. Aluminio (III) .....	50
III.2.3. Galio (III) .....	57
III.3. Extracción .....	64

III.3.1. Extracción de la 8-hidroxiquino- leína en función del pH .....	64
III.3.2. Extracción del 8-hidroxiquinolea <u>a</u> to de Aluminio (III) .....	72
III.3.3. Extracción del 8-hidroxiquinolea <u>a</u> to de Galio (III) .....	82

## P A R T E   E X P E R I M E N T A L

IV. LA PRECIPITACION DEL ALUMINIO CON LA 8-HIDROXI- QUINOLEINA .....	87
IV.1. Determinación gravimétrica del aluminio co <u>n</u> co 8-hidroxiquinoleato, en medio básico, pH = 9,8 .....	89
IV.1.1. Justificación de las condiciones iniciales .....	89
IV.1.2. Reactivos y preparación de solucio <u>n</u> es .....	89
IV.1.3. Modo de operar .....	91
IV.1.4. Resultados y discusión .....	9
IV.2. Determinación espectrofotométrica de alumi <u>n</u> io (III) .....	109
IV.2.1. Justificación de la utilización del método .....	109
IV.2.2. Reactivos, aparatos y preparación de soluciones .....	110
IV.2.3. Modo de operar .....	111
IV.2.3.1. Preparación de las solu- ciones patrones .....	111
IV.2.3.2. Preparación de las solu- ciones problemas.....	112
IV.2.4. Resultados y discusión .....	113

	<u>Página</u>
IV.2.4.1. Espectro de absorción de la oxina y del 8-hidroxiquino- leato de aluminio (III) ...	113
IV.2.4.2. Curva de calibrado .....	117
IV.2.4.3. Obtención de resultados ...	119
IV.3. Estudio comparativo de las determinaciones gravimétricas y espectrofotométricas del aluminio (III) .....	122
IV.4. Determinación gravimétrica y espectrofotomé- trica del aluminio como 8-hidroxiquino- leato en medio básico, pH = 10,8 .....	126
IV.4.1. Modo de operar .....	126
IV.4.2. Resultados y discusión .....	127
V. LA PRECIPITACION DEL GALIO CON LA 8-HIDROXIQUINO- LEINA .....	131
V.1. Determinación gravimétrica .....	133
V.1.1. Justificación de las condiciones ini- ciales .....	133
V.1.2. Reactivos y preparación de soluciones	133
V.1.3. Modo de operar .....	135
V.1.4. Resultados y discusión .....	135
V.2. Determinación espectrofotométrica de galio (III) .....	152
V.2.1. Justificación de la utilización del método .....	152
V.2.2. Reactivos, aparatos y preparación de soluciones .....	153
V.2.3. Modo de operar .....	154
V.2.3.1. Preparación de las solucio- nes patrones .....	154
V.2.3.2. Preparación de las solucio- nes problemas .....	154

	<u>Página</u>
V.2.4. Resultados y discusión .....	155
V.2.4.1. Espectro de absorción de la oxina y del 8-hidroxiquinoleato de galio (III) .....	155
V.2.4.2. Curva de calibrado .....	158
V.2.4.3. Obtención de resultados ...	160
V.3. Estudio comparativo de las determinaciones gravimétricas y espectrofotométricas del galio (III) .....	164
VI. PROPIEDADES DE LOS PRECIPITADOS .....	169
VI.1. Tamaño de grano .....	172
VI.1.1. Aparatos y preparación de muestras	173
VI.1.2. Resultados y discusión .....	173
VI.1.2.1. 8-Hidroxiquinoleína ....	173
VI.1.2.2. 8-Hidroxiquinoleato de aluminio, obtenido por el método convencional .	179
VI.1.2.3. 8-Hidroxiquinoleato de aluminio, obtenido por precipitación en Soluciones Homogéneas .....	183
VI.1.2.4. 8-Hidroxiquinoleato de galio, obtenido por precipitación convencional.	189
VI.1.2.5. 8-Hidroxiquinoleato de galio, obtenido por precipitación en Soluciones Homogéneas .....	193
VI.2. Composición química .....	199
VI.2.1. Composición centesimal .....	199
VI.2.2. Espectroscopía Infrarroja .....	204
VI.2.2.1. Aparatos y métodos utilizados .....	204
VI.2.2.2. Resultados y discusión .	205
VI.3. Comportamiento Termoanalítico .....	217
VI.3.1. Introducción .....	217

	<u>Página</u>
VI.3.2. Aparatos .....	219
VI.3.2.1. Análisis Termogravimétrico .....	219
VI.3.2.2. Análisis Térmico Diferencial .....	220
VI.3.3. Resultados y discusión .....	221
VI.3.3.1. 8-Hidroxiquinoleato de aluminio .....	221
1. Análisis Termogravimétrico .....	221
2. Análisis Térmico Diferencial .....	228
VI.3.3.2. 8-Hidroxiquinoleato de galio .....	230
1. Análisis Termogravimétrico .....	230
2. Análisis Térmico Diferencial .....	236
VI.4. Estructura Cristalina .....	238
VI.4.1. Obtención y medida de diagramas ..	238
VI.4.2. Método de cálculo .....	239
VI.4.2.1. Asignación de Índices ..	239
VI.4.2.2. Determinación del Sistema Cristalino .....	247
1. Sistema Cúbico .....	247
2. Sistema Tetragonal ...	247
3. Sistema Ortorrómbico .	254
4. Sistema Exagonal .....	269
VI.4.2.3. Cálculo de los Parámetros de la Celdilla Unidad y determinación de la densidad .....	274
VI.4.2.4. Determinación del Grupo Espacial .....	283
VII. CONCLUSIONES .....	287
VIII. BIBLIOGRAFIA .....	297



## **I. INTRODUCCION**





Los métodos gravimétricos y volumétricos son la base de la Química Analítica clásica, desarrollándose últimamente mucho más las volumétricas debido a la introducción de los métodos complexométricos.

Los métodos instrumentales han reemplazado en muchas ocasiones a los lentos procedimientos gravimétricos, con las desventajas inherentes de los precipitados como son: la diferencia de tamaño, la dificultad en el filtrado y los fenómenos de coprecipitación.

Sin embargo, hay todavía ocasiones en que las determinaciones gravimétricas son los métodos más útiles del análisis químico.

Las formas convencionales de mejorar el tamaño de las partículas y la pureza del precipitado gravimétrico son conocidas. Corrientemente, se trabaja con soluciones diluidas y se va añadiendo lentamente y con agitación el reactivo precipitante. Cuando es posible, la precipitación se lleva a cabo en caliente con lo que se reduce la coprecipitación y se facilita la filtración. Sin embargo, aún cuando se trabaje en soluciones diluidas, en caliente y con agitación rápida, es imposible evitar la alta concentración del precipitante en el punto de adición.

Muchas de las desventajas de la gravimetría, podrían superarse, si se pudiera evitar esta concentración local. Los precipitados serían mayores y más fácilmente filtrables disminuiría la oclusión de impurezas y podrían manejarse mayores cantidades.

Una nueva técnica con que cuenta actualmente la Química Analítica, denominada Precipitación en Soluciones Homogéneas, consigue evitar las desventajas anteriormente citadas. En esta técnica, no se agrega directamente el agente precipitante sino que se genera lentamente por una reacción química homogénea en la solución, a una velocidad comparable a la velocidad de crecimiento del cristal. Así, el grado de sobresaturación no llega a un valor tan alto como el que existiría al mezclar simplemente de modo directo dos soluciones reaccionantes.

La técnica de Precipitación Homogénea es aplicable a todo proceso de precipitación en el cual se pueda generar lentamente el reactivo necesario por alguna reacción química que ocurra en la solución que contiene la sustancia a determinar, ya que esta técnica se basa en generar el ión precipitante en el mismo seno de la solución que contiene el ión que se desea precipitar. Es decir, que el ión precipitante no aparece como tal en el reactivo que se añade, sino que es necesario provocar su liberación o formación del mismo. De este modo, la solución total es inicialmente homogénea, comenzando la precipitación simultáneamente en cada punto de la masa líquida que constituye un núcleo de formación del precipitado, una vez que se haya conseguido las condiciones de pH exigidas para sobrepasar el producto de solubilidad de la sustancia que se precipita.

La técnica de la Precipitación Homogénea se considera que fue introducida en el análisis químico, en el año 1937, por Willard y Tang. Su desarrollo ha sido muy amplio en los últimos años con resultados de gran interés analítico y físico-químico.

Actualmente, con el fin de sistematizar esta importante línea de investigación, Burriel-Martí (1) propone la siguiente clasificación de la Precipitación en Soluciones Homogéneas:

- 1.- Por un cambio oportuno de pH.

- 2.- Por una reacción previa, de hidrólisis, de la sustancia agregada como reactivo, que originará el ión activo y coprecipitante.
- 3.- Por una reacción de oxidación-reducción del reactivo agregado o del ión que precipita. Caso de la reacción fotoquímica.
- 4.- Por liberación de un catión que se encuentra previamente, en forma de complejo quelato, mediante su conveniente desplazamiento por otro catión o por eliminación previa de un ligando a pH constante o por un cambio del pH.
- 5.- Por un cambio de disolvente de un quelato, o más frecuentemente por la volatilización del disolvente orgánico, miscible en agua, del quelato.
- 6.- Por síntesis "in situ" del reactivo orgánico precipitante.

Considerando las grandes ventajas de la Precipitación en Soluciones Homogéneas, se ha estimado de capital importancia la aplicación de esta técnica a la separación y determinación de pequeñas cantidades de aluminio (III) y galio (III).

El objeto del presente trabajo es el estudio de la precipitación de los 8-hidroxiquinoleatos de aluminio y galio, independientemente considerados, por volatilización del disolvente orgánico y utilizando como reactivo precipitante la 8-hidroxiquinoleína.

Se ha realizado un estudio previo, utilizando todos los datos de equilibrio hallados en la Bibliografía. Se encontró que la solubilidad aparente de los oxinatos de aluminio (III) y galio (III) disminuye a medida que el pH se hace más básico hasta un valor de 9,9 para el oxinato de aluminio y 10,5 para el oxinato de galio, a partir del cual permanece constante.

Estos resultados teóricos están en clara contradicción con los trabajos de precipitación convencional de

los dos oxinatos, en los cuales se recomienda un intervalo de pH fijo para que la precipitación sea cuantitativa. De esta forma, en el caso del oxinato de aluminio, dicho intervalo es de 4,7 a 9,8 y para el oxinato de galio de 3,6 a 11,0.

Iniciamos el trabajo experimental, tratando de hallar las condiciones óptimas para la precipitación cuantitativa de los oxinatos de aluminio (III) y galio (III), utilizando como técnica de Precipitación Homogénea, la volatilización del disolvente orgánico.

Se tomó como pH de trabajo el de 9,8, obtenido del trabajo teórico y que es, además, el intervalo de cuantitatividad en el método convencional. La temperatura utilizada durante todo el proceso de precipitación es de 80°C, suficiente para la volatilización lenta de la acetona, que es el disolvente orgánico elegido. La cantidad de oxina necesaria, para obtener resultados cuantitativos es de dos con cinco veces la cantidad teórica y con un tiempo de calentamiento de tres horas.

Las cantidades de aluminio (III) y galio (III) estudiadas están comprendidas entre 2,00 mg a 20,00 mg y 2,12 mg a 21,22 mg respectivamente, encontrándose que para las condiciones de trabajo anteriormente citadas, se hallaron resultados cuantitativos. Como comprobación del método, las soluciones procedentes del filtrado del precipitado y las aguas de lavado, fueron estudiadas por espectrofotometría, y en los dos casos, las cantidades fueron del orden de 0,02 mg.

Los precipitados obtenidos anteriormente han sido estudiados utilizando diferentes técnicas instrumentales y de forma comparativa con los obtenidos por el método convencional.

Se han investigado por Microscopía Electrónica, poniéndose de manifiesto la extraordinaria diferencia entre los cristales obtenidos por ambos métodos de precipitación.

Así, los homogéneos, presentan un mayor tamaño y forma más regular que los obtenidos de manera convencional.

El Análisis Elemental de los precipitados indica que, tanto para el oxinato de aluminio (III) como para el de galio (III), su fórmula se corresponde a la supuesta  $Ox_3M$  y con la cual se habían obtenido anteriormente resultados gravimétricos cuantitativos.

También se ha utilizado la Espectroscopía Infrarroja para caracterizar los precipitados y comprobar su pureza. De esta forma, se ha encontrado que los obtenidos por Precipitación Homogénea y el oxinato de galio (III) convencional no contienen oxina coprecipitada, lo que sí ocurre en el caso del oxinato de aluminio convencional.

A la vista de los resultados anteriores y con el fin de estudiar la estabilidad de los precipitados con el calor, se ha utilizado la Termogravimetría, tratando, en cada caso, además de interpretar los mecanismos de descomposición, a sus óxidos correspondientes.

La naturaleza cristalina de los precipitados obtenidos se ha comprobado anteriormente por Microscopía Electrónica. Por esta razón se realizaron Difractogramas de Rayos X de ellos, para poder determinar, por comparación con los ya tabulados en las Fichas A.S.T.M., la realidad de las fórmulas asignadas. Ahora bien, consultadas estas fichas, se ha comprobado que no aparecen datos de la oxina ni de estos oxinatos, así como tampoco en el Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Es por esto, por lo que se aplicó el método de Ito para la asignación de Índices de Miller, obtención de los Sistemas Cristalinos, los parámetros de la celdilla unidad y los Grupos Espaciales de cada uno de ellos. Se ha determinado que por exclusión, la oxina y los oxinatos obtenidos de forma convencional deben cristalizar en el Sistema Monoclínico o Triclínico, mientras que los obtenidos homogéneamente lo hacen en el Sistema Ortorrómico.



## II. REVISION BIBLIOGRAFICA





## II. 1. GENERALIDADES

La precipitación controlada para obtener productos con calidad superior a los obtenidos corrientemente, no es nueva, y son muchos los trabajos que se encuentran en la bibliografía y en particular para la precipitación y separación de aluminio. Stock (2) usa una mezcla de soluciones de iodato e ioduro potásico para eliminar el ácido formado por la hidrólisis del cloruro de aluminio en la precipitación del óxido de aluminio hidratado. Chancel (3) utiliza el tio sulfato sódico para el mismo propósito. Dorrington y Ward (4), usaron el cianato potásico, el cual en solución, se hi droliza para dar urea, y ésta da a su vez amoniaco y anhídrido carbónico, precipitando aluminio, cromo y hierro. Un avance muy importante fue hecho por Willard y Tang (5) que en 1937 descubrieron que la adición de urea a solución de sulfato de aluminio da lugar a un hidróxido de aluminio más denso y puro que el obtenido por adición directa del amonia co. Se explica este hecho ya que la urea se hidroliza en anhídrido carbónico y amoniaco, apareciendo éste en cada punto de la solución inicialmente homogénea. Estos autores tam bién señalan que existen algunos factores como son la tempe ratura y el pH, de los cuales dependen este tipo de precipita ciones. Willard y Fogg (6) precipitaron hidróxido de gal io de características parecidas al anterior utilizando sulf ato de galio y urea.

Han sido muy estudiadas las leyes de nucleación que rigen la formación de precipitados en Soluciones Homogé

neas apareciendo gran número de teorías. Von Weimarn (7) llega a la conclusión general que para precipitados poco solubles, la concentración de los reactivos determinan la velocidad de precipitación y el tamaño de las partículas. El tamaño de éstas, aumenta al disminuir la solubilidad y las concentraciones de los reactivos. Aún cuando esta teoría es incompleta y existen muchos ejemplos de naturaleza anómala, las observaciones de Von Weimarn aún proporcionan la mejor guía práctica para la formación de buenos precipitados.

La formación de precipitados comprende dos procesos: Nucleación y Crecimiento. Estos aspectos han sido discutidos por Johnson y O'Rourke (8) y por Klein y Gordon (9). Según Turnbull (10), la velocidad de nucleación es altamente dependiente de la saturación; el tamaño de las partículas es función del grado de saturación y el número de iones pares es del orden de múltiplos de diez para núcleos pequeños y de cien para núcleos mayores. Cristiani y Nielsen (11), sin embargo, han desarrollado otra teoría basada en la determinación del periodo de inducción o tiempo que transcurre desde el momento de la mezcla hasta la aparición del precipitado, manifestando que hay un tamaño crítico para cada sustancia y que estos núcleos (críticos) consisten en pocos pares de iones. Recientemente Klein y Gordon (12), han estudiado la nucleación en la Química Analítica, en la precipitación en Soluciones Homogéneas del cloruro de plata, encontrando que los núcleos están formados por unos cinco iones, lo que está de acuerdo con la teoría de Cristiani y Nielsen.

Generalmente, los precipitados obtenidos en Soluciones Homogéneas son cristalinos. Gordon (13) indica que si no se forman cristales grandes es debido al anión presente. Gordon y Rowley (14) llegan a que el precipitado obtenido por la hidrólisis del ácido sulfámico estará formado por cristales muy pequeños si no se trabaja a altas concentraciones de ión amonio. *Por tanto, el tamaño del cristal en los precipitados obtenidos en Soluciones Homogéneas depende*

*del anión y de la presencia de iones extraños.*

Ahora bien, no todos los precipitados obtenidos en soluciones homogéneas son cristalinos, pero, sin embargo, aún siendo amorfos existe una gran diferencia con los obtenidos por precipitación directa.

Mac Nernoy y Wagner (15) observaron al microscopio agregados muy pequeños de partículas de sulfuro de molibdeno, precipitado por medio de la hidrólisis de la tioacetamida, que, no obstante, eran mayores que las obtenidas por precipitación directa.

Fisher (16, 17, 18 y 19) ha desarrollado una teoría de nucleación que permite explicar los efectos de la inducción debido a las impurezas. Considera que el número utilizable de núcleos iniciales y sus distribuciones con respecto a la formación del precipitado puede variar ampliamente según las condiciones. Para el comienzo de la cristalización, la solución debe tener una supersaturación crítica con respecto al núcleo inicial, y durante el subsiguiente crecimiento, el núcleo inicial puede estar en el interior o en el exterior del cristal o conglomerado. La función de este núcleo inicial es acumular iones de la solución que le rodea, es decir, acumular iones cargados que tengan el poder de atraer otros iones de carga opuesta para formar la red.

Lein y Dry (20), estudian la nucleación en la precipitación de sulfato de estroncio, usando una técnica electrónica para contar el número de partículas del precipitado. Los resultados encontrados apoyan la teoría de Nielsen.

Takiyama (21), presenta un estudio sobre el crecimiento de los cristales utilizando el microscopio electrónico y la difracción de electrones. Pero son los trabajos de Fisher, mencionados anteriormente, los que verdaderamente dan una idea clara sobre la nucleación en Soluciones Homogéneas. Establece este método standard que permite contar las partículas de un precipitado, para lo cual selecciona los

sistemas de precipitación de los sulfuros de plomo y cadmio obtenidos por la hidrólisis de la tioacetamida, anteriormente estudiada por Swift y colaboradores (22). Con este método observa que el número de partículas que existen en diversas etapas del proceso de precipitación es el mismo que en el estado inicial, por tanto, todos los núcleos se deben formar muy pronto y simultáneamente en toda la masa al comenzar la precipitación, y que posteriormente van creciendo a medida que transcurre ésta. Asimismo, Fisher demuestra, por cálculos de velocidad de reacción, que en el estado inicial de la precipitación durante el cual tiene lugar toda la nucleación, no existe precipitación homogénea sino una reacción directa, y así, se puede explicar por qué a veces, el proceso homogéneo no da lugar a cristales grandes, y que el tamaño de éstos dependa del anión y de iones extraños. La propiedad de los precipitados obtenidos en Soluciones Homogéneas, de estar formados por núcleos generalmente grandes y regulares, les da una constitución física mucho más densa que si se obtienen por reacción directa, y como consecuencia, su filtración es mucho más rápida, sin necesidad de dejarlos reposar largo tiempo. De esta manera se evitan los fenómenos de post-precipitación.

Se conocen, actualmente, numerosas sustancias obtenidas por Precipitación Homogénea como son: hidróxidos, fosfatos, sulfuros, sulfatos, etc. Burriel Martí y Gárate Coppa (23), utilizan el ácido sulfámico para precipitar plomo en forma de sulfato; Pino Pérez, Burriel Martí y Martínez Conejero (24), estudian la determinación de paladio con furfural e hidroxilamina. Lamer y Dinagan (25) precipitan iones bario como sulfato de bario, generado el sulfato al reaccionar persulfato sódico con tiosulfato sódico. Elving y Zook (26) determinan plomo en soluciones homogéneas con sulfato de dimetilo en presencia de metanol. Flaschka y Jakobljevich (27), inician la precipitación de sulfuros por la hidrólisis de la tioacetamida. Burriel Martí y Maceira Vidán (28, 29, 30 y 31) han estudiado la precipitación del

sulfuro de molibdeno en soluciones homogéneas con tioacetamida empleando distintos medios,  $\text{ClH}$ ,  $\text{SO}_4\text{H}_2$  y  $\text{ClO}_4\text{H}$ , encontrando las condiciones óptimas para la precipitación cuantitativa. Burriel Martí, Maceira Vidán y Espinosa Boissier (32, 33) han estudiado la precipitación de hierro con tioacetamida en medio ácido y tampón amoniacal. Estos autores han estudiado, también, la precipitación del zinc con tioacetamida en medio tampón amoniacal (34).

## II. 2. METODOS DE PRECIPITACION POR VOLATIZACION DEL DISOLVENTE ORGANICO

Entre las diferentes técnicas utilizadas dentro de la Precipitación Homogénea, se debe a Howick y colaboradores (35 - 40) la introducción de los métodos de volatilización del disolvente orgánico. Estos se basan en la propiedad de los compuestos quelatos metálicos de ser, por regla general, insolubles en agua y bastante solubles en disolventes orgánicos. Por tanto, una mezcla de agua y un disolvente orgánico miscible y de punto de ebullición algo inferior a la misma, puede ajustarse de tal forma que no precipite el quelato metálico. Se si calienta la solución, la evaporación lenta del disolvente orgánico tiene lugar, así como la insolubilización del quelato.

Son muchos los trabajos que utilizan este método para obtener oxinatos, así tenemos para oxinato de aluminio (35 - 36), cobre (37), níquel (38), magnesio (39) y uranio (40). Los precipitados obtenidos son cristalinos, estequiométricos y pueden pesarse una vez secos.

Este método tiene varias ventajas, como el hecho de que el pH puede ajustarse con un buffer en la solución original. Otro punto importante es que no son necesarios reactivos tan rigurosamente puros como para el método con hidrólisis.

Se han utilizado varios sistemas disolvente orgánico-agua, así como acetona, acetona-cloroformo y acetona-etanol con agua.

Jones y Howick (41), han precipitado el dimetilglioximato de níquel en solución homogénea, por simple adición de dimetilglioxima a una solución acuo-cetónica de níquel y la posterior evaporación de la acetona. Los resultados demuestran que el níquel puede determinarse con un error muy pequeño en presencia de diversos iones que interferirían en las condiciones de precipitación convencional.

Aunque sólo se ha usado la 8-hidroxiquinoleína y la dimetilglioxima, se comprende que podrían usarse una gran variedad de reactivos orgánicos.

La precipitación de oxinatos de cinc y cadmio (42) y cobalto (43) en solución homogénea, se ha conseguido, volatizando amoníaco de una solución amoniacal que contiene estos iones metálicos y el precipitado. Los resultados mostraron que estos metales precipitan en condiciones casi idénticas y no pueden separarse por este método.



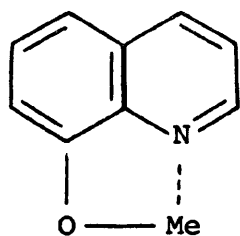
### II. 3. LA 8-HIDROXIQUINOLEINA COMO FORMADOR DE QUELATOS

Durante muchos años, los agentes quelatantes han sido estudiados para la precipitación de metales pero como es difícil encontrar reactivos específicos, los avances en este campo han sido escasos.

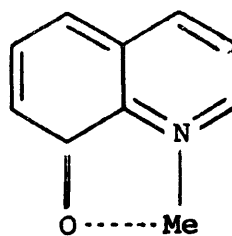
Un reactivo muy común, usado como precipitado con una gran variedad de metales, es la 8-hidroxiquinoleína u oxina que aunque ha sido muy estudiada siguen desarrollándose muchas aplicaciones de ella.

La 8-hidroxiquinoleína, es uno de los reactivos orgánicos más importantes, conociéndose su reacción con aproximadamente unos cincuenta metales. Generalmente son los mismos que precipitan con amoníaco.

Según (44), ha estudiado la estructura de la oxina desde el punto de vista magnético, considerando que ninguna hidroxiquinoleína da complejos internos con metales, así como que el fenómeno de cierre del anillo está subordinado a las posiciones espaciales de los átomos y a la dirección de sus valencias. De acuerdo con la teoría de Baeyer, la oxina dará complejos de estructura I con metales monovalentes (46). Berg (47), adopta la estructura I, sin justificación real.



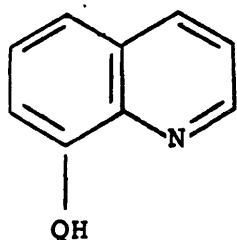
I



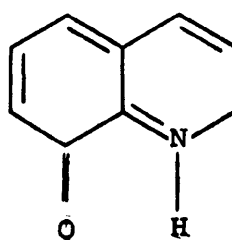
II

Niessner (48), estableció que las sales obtenidas con oxina y metales deben ser complejas de acuerdo con sus insolubilidades y sus intensos colores. Berg consideró la existencia y no existencia de las estructuras I y II (49). Otero y Montequí (50), adoptaron la estructura II sin demostrar que era la correcta. Mediante medidas magnéticas, Seguin (45), demostró que la forma cristalina de la oxina tiene la estructura III y que en solución esta forma está en equilibrio con su tautómero cetónico (IV) (51). El tautomerismo de la oxina en disolventes orgánicos se ha obtenido a partir de un estudio de susceptibilidad magnética. Seguin consideró que una solución del 34,7% de oxina en piridina contiene un 65 - 69% de tautómero fenólico y una del 28,2% de oxina en benceno contiene un 69% de tautómero fenólico.

Aunque es evidente la naturaleza fenólica de la oxina, lo es también que tiene algunas reacciones propias de quinonas. Como es anfótera por naturaleza, el equilibrio en condiciones normales, más probable, se establece entre las formas



III

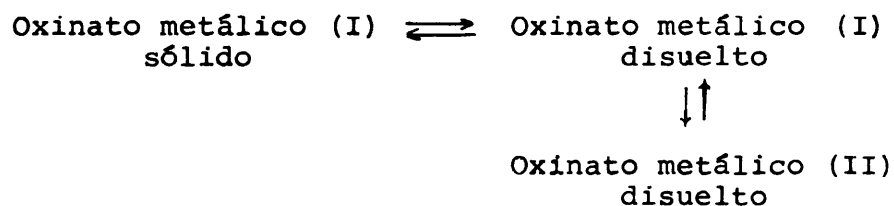


IV

Esto explica el cambio de color de incoloro a amarillo, cuando se añaden pequeñas cantidades de agua a sus soluciones en disolventes orgánicos.

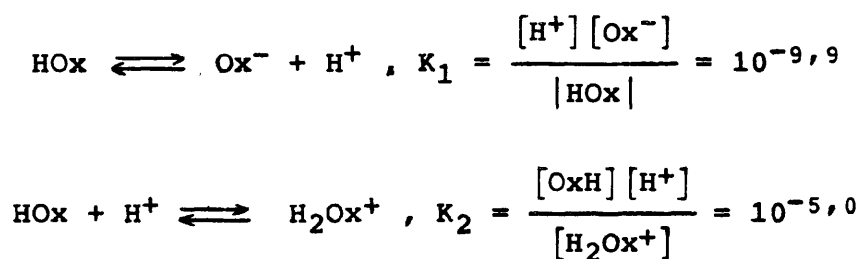
La 8-hidroxiquinoleína es ácido debido al grupo fenólico y básica debido a su componente piridínico. Sus sales con ácidos minerales son solubles en agua. La capacidad de formación de sales proviene de su naturaleza fenólica y de la proximidad del grupo OH al átomo de nitrógeno del anillo. Sus complejos metálicos son, generalmente, insolubles en agua pero extremadamente solubles en disolventes orgánicos, lo que indica que pertenece a la clase de sales complejas inertes. La estructura I se asigna, generalmente, a estos complejos, que corresponden al tautómero fenólico III pero en otros trabajos se aboga por la estructura II, que corresponde a la fórmula de la oxina como quinona IV. La fórmula II no sólo es aceptada por el cambio de color en presencia de agua, sino también por la gran solubilidad de la mayoría de los complejos metálicos en disolventes orgánicos como el cloroformo.

Geigl (52), manifiesta que las sales de los complejos metálicos inertes son solubles en cloroformo solamente cuando la molécula de sal no contiene ningún grupo ácido o básico. Esto ocurre en la estructura II ya que el átomo de nitrógeno básico del componente quinolínico está presente en la I. Esto no ocurre en el caso de los oxinatos metálicos sólidos, pero Feigl considera que ésto no implica necesariamente el tautomerismo entre las estructuras fenólica y quinoidal. Es como si la I se produjera inicialmente y después se disolviera un poco en cloroformo. Sólo cuando esto ocurre se llega a la estructura II. Feigl considera el equilibrio:



El resultado final es una especie de solubilización que no es característica de la estructura I. Algunos oxinatos metálicos son insolubles en cloroformo, pero Feigl considera que esto está de acuerdo con lo anterior, si se considera que son representados exclusivamente por la estructura I y que son sales normales y no complejos. De acuerdo con Feigl, para las sales complejas de los metales divalentes y trivalentes se mantienen las estructuras I y II.

La 8-hidroxiquinoleína es una sustancia anfótera:



Regulando la concentración de hidrogeniones, se puede conseguir el que predomine una especie sobre las demás. Es evidente que la concentración de ión  $\text{Ox}^-$  y, por tanto, la solubilidad del oxinato depende en gran medida de la acidez de la solución.

Entre los 8-hidroxiquinolenatos menos solubles están los de paladio, cobre (II) y hierro (III), los cuales pueden ser precipitados en una solución ácida de  $\text{pH} = 3$ . Para el aluminio se necesita un  $\text{pH}$  superior a 4 si se desea obtener una precipitación cuantitativa, siendo por esto conveniente un "buffer" de ácido acético-acetato. El aluminio puede separarse de este modo del magnesio, de los metales alcalinotérreos y del berilio.

Los compuestos metálicos formados son estables y a menudo fáciles de filtrar. Al ser su peso molecular grande, pueden ser pesados como tales y no tener que transformarlos en óxidos por calcinación.

A pesar de ser un reactivo poco selectivo, un control de pH durante la precipitación suministra un medio fácil de conseguir separaciones con este reactivo, debido a que la mayor parte de los oxinatos metálicos sólo precipitan por complejo, en cierto intervalo de pH.

La 8-hidroxiquinoleína es muy útil, también, para llevar a cabo extracciones y valoraciones fotométricas de ciertos metales.

Los compuestos metálicos formados tienen poca tendencia a dar iones en solución y se comportan como no electrolito. A causa de su carácter no iónico, estos complejos pueden extraerse con disolventes orgánicos y debido a sus colores intensos y característicos, les hace útiles por la determinación cuantitativa colorimétrica de los mismos.

Aunque la 8-hidroxiquinoleína ha sido ha estudiada, siguen desarrollándose muchas aplicaciones.

Para simplificar el estudio, al tratar de los trabajos publicados con anterioridad, se ha hecho dos divisiones teniendo en cuenta el tipo de precipitación. De esta forma se tiene:

- 1) Precipitación Convencional (adición directa de una solución en otra).
- 2) Precipitación en Soluciones Homogéneas.

#### 1) Precipitación Convencional

Un estudio del efecto del ácido málico en la precipitación de hidróxidos metálicos y 8-hidroxiquinoleatos ha sido realizado por Pyatnitskii (53), encontrándose que el ácido málico tiene sólo un débil efecto en la precipitación de oxinatos. Sólo el estaño (IV) precipita entre  $\text{pH} = 4,1$  y  $6,0$ ; mientras que los demás metales estudiados no precipitan en este intervalo.

La determinación gravimétrica de wolframio ha sido estudiada (54). De una solución de ácido clorhídrico bas

tante concentrada, precipita el oxinato de wolframio, amarillo cristalino. El precipitado se ha calcinado a óxido de wolframio (VI). Cantidades pequeñas de molibdeno (VI) y vanadio (V), no interfieren en los resultados. Los metales más comunes tampoco interfieren.

Se ha determinado molibdeno en presencia de wolframio con oxina (55), aunque los dos forman oxinatos insolubles a pH entre 3,3 y 7,3, el wolframio puede mantenerse en solución acomplejándolo con tartrato. De este modo, el quelato de molibdeno puede precipitar, lavarse y secarse directamente.

El molibdeno y el wolframio pueden determinarse en una segunda precipitación en ausencia de tartrato. La diferencia entre pesada de los dos precipitados será el oxinato de wolframio.

El molibdeno (VI) ha sido precipitado como oxinato (56) de una solución que contiene EDTA y que mantiene a los demás componentes de los aceros en solución. El vanadio y el wolframio que pueden coprecipitarse, se disuelven lavando el precipitado con ácido clorhídrico.

Moeller y Cohen han llegado a la conclusión de que la precipitación de galio y talio de soluciones acuosas con 8-hidroxiquinoleína es cuantitativa a pH 3,1 y 3,8 respectivamente, siendo éste un procedimiento de determinación gravimétrica de estos cationes (57).

Se ha determinado las solubilidades de oxinatos divalentes, como de cobre, cinc y cobalto, para un amplio intervalo de concentración de ligando (58). También se ha determinado la solubilidad de los quelatos de cobre (II) y de cinc con 2-metil-8-hidroxiquinoleína y para el cobre (II) con 5-bencil-8-quinolinol. Los datos de solubilidad cubren un intervalo amplio de pH y uno limitado de temperaturas.

Se ha determinado el titanio, gravimétricamente, en ilmenitas usando oxina (59). Añadiendo EDTA, una gran va

edad de metales se mantienen en solución, mientras que precipita el oxinato de titanio. El compuesto es amarillo claro, pero si resultara ser verde oscuro, el precipitado sería oxinato de hierro (III), por lo que debe disolverse en ácido y posteriormente reprecipitado.

Entre los derivados de la oxina, se ha estudiado la solubilidad del 5-nitroso-8-quinolinol y del 5-nitroso-2-metil-8-quinolinol, en agua y en cloroformo (60). Estos compuestos forman precipitados con cobre (II), níquel (II), cobalto (II), plomo (II) y plata (I), pero no con aluminio (III), magnesio (II), hierro (II), talio (III), uranio (VI) y berilio (II).

## 2) Precipitación en Soluciones Homogéneas

Se han realizado muchos trabajos con oxina y sus derivados en soluciones homogéneas.

Por hidrólisis de la 8-acetoxiquinoleína se forma la oxina lentamente en solución (61), esta hidrólisis se produce satisfactoriamente obteniéndose precipitados fácilmente manejables. Gordon ha publicado una serie de trabajos de este tipo (62 - 67). Así, se han precipitado cuantitativamente oxinato de aluminio (62), uranio (VI) (63), magnesio (64) y cinc (65). El uranio precipita bajo dos formas diferentes,  $[UO_2(Ox)_2]_2 \cdot HOx$  y  $UO_2(Ox)_2 \cdot HOx$ , cualquiera de las cuales pueden pesarse directamente después de secadas. El torio (66) puede precipitarse cuantitativamente pero hay que calcinarlo a óxido para pesarlo. Sólo bajo condiciones rigurosamente controladas pueden obtenerse compuestos estequiométricos de indio. También, se ha estudiado el galio pero no se han obtenido buenos resultados (67).

El trabajo referente al oxinato de cinc (65), estudia también los fenómenos de coprecipitación. Los precipitados obtenidos por precipitación convencional, por ejemplo, el plomo (II) es coprecipitado en un 0,2%, usando la hidrólisis de la 8-acetoxiquinoleína, mientras que lo es en un

50% por el método convencional.

Un estudio independiente fue hecho por Howick y Trigg (68) usando la hidrólisis de la 8-acetoxiquinoleína para precipitar el oxinato de aluminio. Los resultados de ambos estudios fueron semejantes.

Un método poco corriente comprende la coprecipitación de ultramicrocantidades de hierro (III), plutonio (IV), cerio (III) y praseodimio en solución (69). Los metales traza en solución, precipitan con reactivos orgánicos, única forma de su coprecipitación. Las concentraciones de los iones metálicos presentes son pequeñas, del orden de  $10^{-8}$  g/l, encontrándose que la coprecipitación de hierro (III) sigue la ecuación de Doerner-Hoskins. El plutonio, cerio y praseodimio precipitan cuantitativamente de la solución.

Uno de los medios más comunes de precipitación en soluciones homogéneas ha sido el de la hidrólisis de la urea. La formación de amoniaco, da lugar a un aumento gradual del pH y, por tanto, a la precipitación del oxinato.

Un estudio que comprende la separación de sodio y potasio usando distintos métodos para precipitar el oxinato de sodio ha sido realizado (70). El método más útil de todos es el de la hidrólisis de la urea.

El niobio ha sido precipitado como oxinato insoluble por un procedimiento similar (71). De todos los métodos utilizados, la hidrólisis de la urea fue el mejor. El producto formado fue estequiométrico  $\text{NbO}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3$ , y dio una separación casi cuantitativa (99%).

Entre los derivados de la oxina, el más importante es el 2-metil-8-quinoleína (8-quinaldinol). Este compuesto se genera lentamente por hidrólisis de la 2-metil-8-acetoxiquinoleína.

Graham ha estudiado la precipitación de torio (72) y cobre (II) (73) en soluciones homogéneas utilizando la hidrólisis de la 2-metil-8-acetoxiquinoleína. En el caso



del torio las condiciones deben ser controladas cuidadosamente para obtener una precipitación estequiométrica. El quelato anhidro de torio puede pesarse directamente mientras que el compuesto de cobre, se puede pesar bien como monohidrato o como quelato anhidro.

La precipitación en solución homogénea, utilizando la hidrólisis de la 2-metil-8-acetoxiquinoleína es más selectiva que una precipitación convencional. El intervalo de pH de la precipitación cuantitativa es considerablemente menor. En el caso del torio, esto es una gran desventaja, pero en el caso del cobre, el intervalo de pH en el que se puede trabajar es más amplio.

Gordon ha realizado trabajos posteriores utilizando el éster, precipitando cinc (74), indio (75) en soluciones homogéneas utilizando la misma reacción de hidrólisis. Ambos, el 2-metil-8-hidroxiquinoleato de cinc e indio, se precipitan como compuestos estequiométricos que pueden pesarse después de secados.

Merece un interés particular algunos trabajos que utilizan la 8-acetoxiquinoleína y 2-metil-8-hidroxiquinoleína. Los compuestos insolubles de cada agente quelatante combinados con torio, cinc e indio, se han precipitado en solución homogénea utilizando una hidrólisis lenta. Los resultados obtenidos son diferentes. Por ejemplo, para la precipitación del oxinato de indio (67) no se recomienda una determinación gravimétrica con la 8-hidroxiquinoleína, pero si es útil empleando la 2-metil-8-hidroxiquinoleína (75). Esto significa que una simple sustitución de un metilo por un hidrógeno en el anillo produce determinaciones más seguras. Estas comparaciones entre compuestos muy similares en procesos de precipitación gradual, que incluyen reacciones de hidrólisis análogas, son muy interesantes.

#### II. 4. LOS 8-HIDROXIQUINOLEATOS DE ALUMINIO (III) Y GALIO (III)

Howick y Jones (35 - 36) han estudiado la precipitación en solución homogénea de aluminio como 8-hidroxiquinoleato de una solución acuoso-cetónica a un pH originalmente ajustado a 4,7 con tampón acético-acetato sódico y utilizando tres veces la cantidad teórica de oxina para la precipitación cuantitativa. De este procedimiento resultó un precipitado de características físicas superiores al obtenido por la forma convencional, permitiendo así una separación más eficaz de cationes que interfieren. Los resultados pueden compararse favorablemente con los obtenidos por la hidrólisis de la 8-acetoxiquinoleína.

Chalmers y Basit (76) recomiendan dos técnicas distintas en el uso de la 8-hidroxiquinoleína para precipitar por el método convencional aluminio. Calentar la solución antes o después de ajustar el pH requerido para la completa precipitación. Calentando antes, los errores, que pueden ser positivos o negativos, aumentan. Un examen crítico de los dos procedimientos, muestra que los errores positivos pueden atribuirse a la coprecipitación de 8-hidroxiquinoleína y los negativos a pérdidas por volatilización antes de producirse la precipitación.

Lyle ha publicado dos estudios de coprecipitación (77 - 78) en los que se forma oxinato de aluminio en presencia de trazas de escandio, ytrio, cerio, indio, hierro y cinc (II). El oxinato de aluminio se precipitó evaporando

lentamente acetona de una solución acuo-cetónica.

Los resultados muestran que tanto el hierro como el cinc siguen una ley logarítmica o de distribución heterogénea. Para los demás iones no se pudieron sacar conclusiones claras.

No se ha realizado ningún estudio de la precipitación en soluciones homogéneas de galio como 8-hidroxiquinoleato, utilizando oxina como tal reactivo precipitante.

## **PARTE TEORICA**

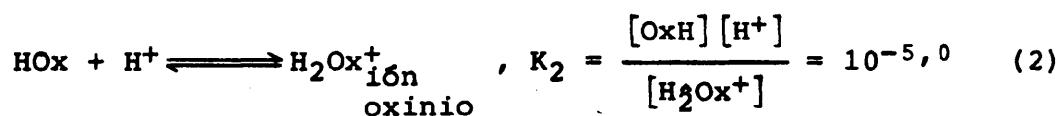
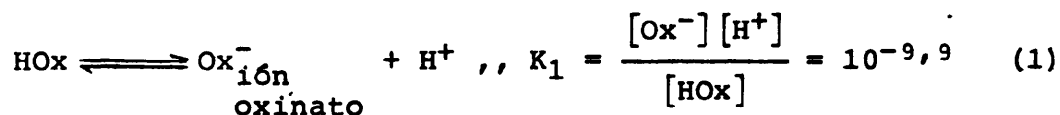


### **III. ESTUDIO TEORICO DE SOLUBILIDAD Y EXTRACCION**

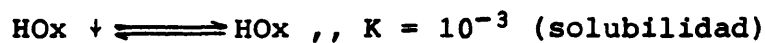


### III. 1. INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA SOLUBILIDAD DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA

La 8-hidroxiquinoleína es una sustancia anfótera; por lo que da lugar a los siguientes equilibrios:



Si la solución está saturada, el equilibrio entre la forma disuelta y la no soluble viene dado por:



La concentración total de oxina, vendrá dada por

$$[\text{Ox}]_{\text{total}} = [\text{Ox}^{-}] + [\text{OxH}] + [\text{OxH}_2^{+}] \quad (3)$$

Despejando  $[\text{OxH}]$  y  $[\text{OxH}_2^{+}]$  en las expresiones (1) y (2), se obtiene:

$$[\text{Ox}^{-}] = \frac{[\text{OxH}] \cdot 10^{-9,9}}{[\text{H}^{+}]}$$



$$[\text{OxH}_2^+] = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{OxH}]}{10^{-5,0}}$$

Sustituyendo en (3) y sacando factor común, se obtiene que la solubilidad aparente vendrá dada por:

$$S' = [\text{OxH}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}} + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]} \right)$$

Y aplicando logaritmos:

$$\log S' = \log [\text{OxH}] + \log \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}} + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]} \right)$$

Por lo que la solubilidad depende del pH.

a) Si  $\text{pH} > 9,9$

$$\text{Log } S' = \log [\text{OxH}] + \log \left( 1 + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]} \right) = \log s + \log \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{Log } S' = \log s - 9,9 + \text{pH} = \text{pH} - 12,9$$

$$\text{Log } S' = \text{pH} - 12,9$$

b) Si  $\text{pH} = 9,9$   $[\text{H}^+] = 10^{-9,9}$

$$\begin{aligned} \text{Log } S' &= \log [\text{OxH}] + \log \left( 1 + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]} \right) = \\ &= \log s + \log \left( 1 + \frac{10^{-9,9}}{10^{-9,9}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{Log } S' = \log s + \log 2 = - 3 + \log 2 = - 2,7$$

$$\boxed{\text{Log } S' = - 2,7}$$

c) Si  $9,9 > \text{pH} > 5,0$

$$\text{Log } S' = \log [\text{OxH}] = \log s = - 3$$

$$\boxed{\text{Log } S' = - 3}$$

d) Si  $\text{pH} = 5,0$   $[\text{H}^+] = 10^{-5,0}$

$$\begin{aligned} \text{Log } S' &= \log [\text{OxH}] + \log \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}} \right) = \\ &= \log s + \log \left( 1 + \frac{10^{-5,0}}{10^{-5,0}} \right) \end{aligned}$$

$$\text{Log } S' = \log s + \log 2 = - 3 + \log 2 = - 2,7$$

$$\boxed{\text{Log } S' = - 2,7}$$

e) Si  $\text{pH} < 5,0$

$$\begin{aligned} \text{Log } S' &= \log [\text{OxH}] + \log \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}} \right) = \\ &= \log s + \log \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}} \end{aligned}$$

$$\text{Log } S' = \log s + 5 - \text{pH} = 2 - \text{pH}$$

$$\boxed{\text{Log } S' = 2 - \text{pH}}$$

Representando gráficamente estos valores, se obtiene la curva de la Figura 1, que relaciona la solubilidad de la oxina con el pH y en la que puede observarse que para  $5,0 < \text{pH} < 9,9$  la forma HOx predomina y la solubilidad es poco diferente de  $K = 10^{-3}$ . En medio más ácido, la concen-

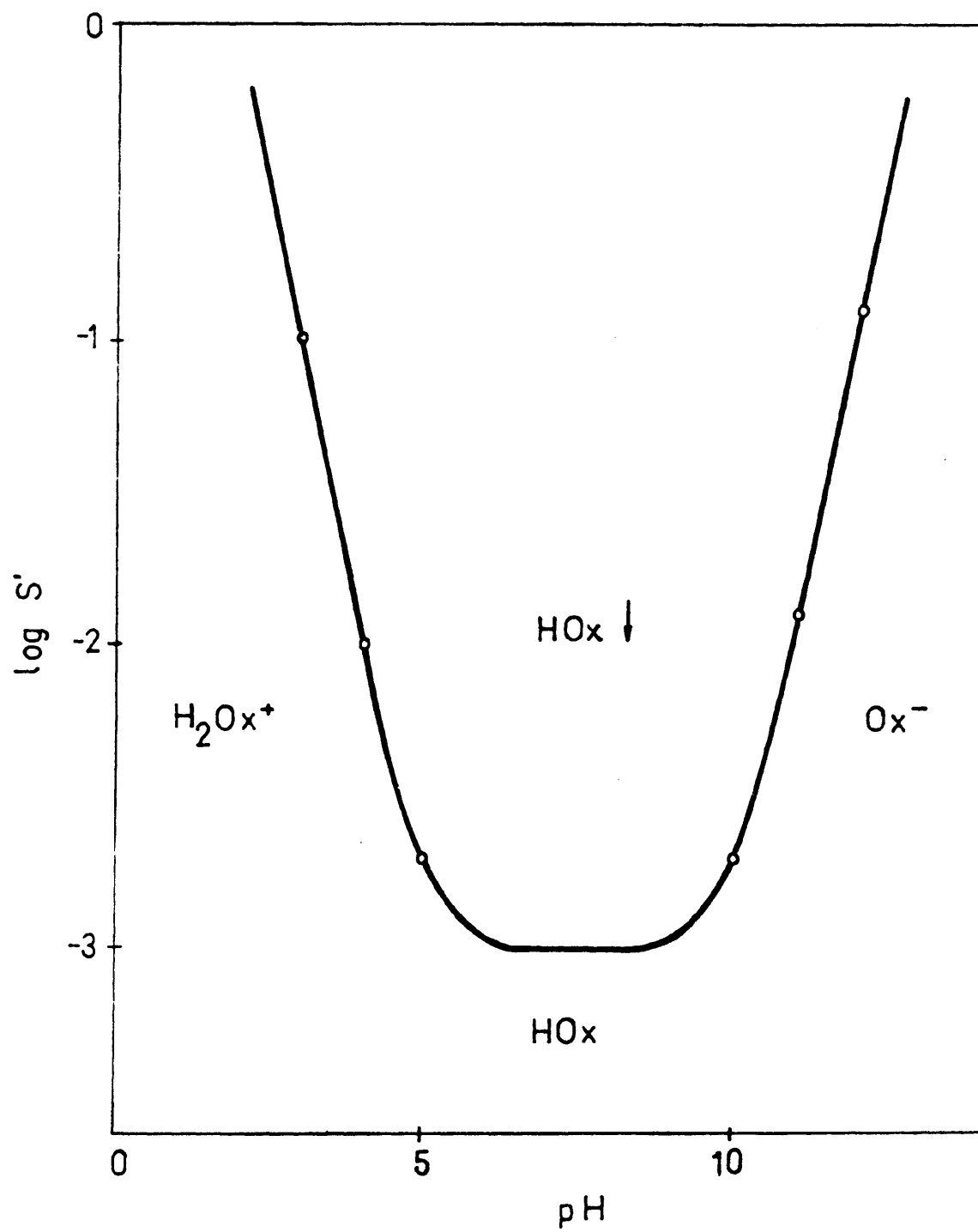


FIG1-Solubilidad aparente de la oxina en función  
del pH

tración de la especie  $\text{OxH}_2^+$  aumenta y la solubilidad aumenta. Lo mismo sucede en medio fuertemente alcalino donde la concentración de  $\text{Ox}^-$  es grande. En ambos casos, la solubilidad se multiplica por diez, por variación de una unidad de pH.

## III. 2. INFLUENCIA DEL pH SOBRE LA SOLUBILIDAD DE LOS 8-HIDROXIQUINOLEATOS DE LOS METALES TRIVALENTES

### III.2.1. ESTUDIO GENERAL PARA CUALQUIER CATION TRIVALENTE

Se ha realizado un estudio teórico de la solubilidad de los oxinatos de fórmula  $\text{MOx}_3$  con el pH. La solubilidad de estos compuestos estará regida por el equilibrio:



$$Ps = [\text{M}^{3+}] [\text{Ox}^-]^3$$

Como la oxina es una sustancia anfótera, la solubilidad vendrá dada por:

$$s = [\text{M}^{3+}] = \frac{1}{3} [\text{Ox}]_{\text{Total}}$$

Donde

$$[\text{Ox}]_{\text{Total}} = [\text{Ox}^-] + [\text{OxH}] + [\text{OxH}_2^+]$$

Como,

$$[\text{OxH}] = \frac{[\text{Ox}^-] [\text{H}^+]}{10^{-9,9}}$$

y

$$[\text{OxH}_2^+] = \frac{[\text{OxH}] [\text{H}^+]}{10^{-5,0}} = \frac{[\text{Ox}^-] [\text{H}^+]^2}{10^{-9,9} \cdot 10^{-5}} = \frac{[\text{Ox}^-] [\text{H}^+]}{10^{-14,9}}$$

Por tanto:

$$[\text{Ox}]_T = [\text{Ox}^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-9,9}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-14,9}} \right)$$

Con lo que la solubilidad será igual a:

$$s' = [\text{M}^{3+}] = \frac{1}{3} [\text{Ox}^-] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-9,9}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-14,9}} \right)$$

Elevando a la potencia cuarta encontramos que:

$$\begin{aligned} s'^4 &= [\text{M}^{3+}]^4 = [\text{M}^{3+}] [\text{M}^{3+}]^3 = [\text{M}^{3+}] \left[ \frac{1}{3} \text{Ox} \right]_T^3 = \\ &= [\text{M}^{3+}] \frac{1}{27} [\text{Ox}^-]^3 \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-9,9}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-14,9}} \right)^3 = \\ &= \frac{P_s}{27} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-9,9}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-14,9}} \right)^3 \end{aligned}$$

con lo que la solubilidad será igual a:

$$s' = \sqrt[4]{\frac{P_s}{27} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-9,9}} + \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-14,9}} \right)^3}$$

A partir de esta fórmula, se puede calcular los valores de la solubilidad aparente de los oxinatos.

Así, para:

a)  $\text{pH} < 5$ ;  $[\text{H}^+] > 10^{-5}$

$$s' = \sqrt[4]{\frac{P_s}{27} \left( \frac{[\text{H}^+]^2}{10^{-14,9}} \right)^3} = \text{Cte} \cdot [\text{H}^+]^{6/4}$$

b) Si  $5,0 < \text{pH} < 9,9$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{P_s}{27} \left( \frac{H^+}{10^{-9,9}} \right)^3} = Cte' \cdot H^{+ 3/4}$$

c) Si  $pH > 9,9$ ;  $|H^+| < 10^{-9,9}$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{P_s}{27}} = Cte''$$

Estas expresiones, generales, se aplicarán a continuación, a los oxinatos de aluminio y galio.

### III.2.2. ALUMINIO (III)

Una vez obtenida la expresión de la solubilidad para los oxinatos de fórmula  $Ox_3M$ , se ha aplicado al caso del oxinato de aluminio,  $Ox_3Al$ .

Conociendo que su producto de solubilidad es:

$$P_{sOx_3Al} = 10^{-32,3}$$

y aplicando a las expresiones generales obtenidas en función del pH, se obtiene:

a) Si  $pH > 9,9$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{P_s}{27}}$$

Aplicando logaritmos:

$$\text{Log } S' = \frac{1}{4} (\text{log } P_s - \text{log } 27) = \frac{1}{4} (-32,3 - 1,43) = -8,43$$

$\text{Log } S' = -8,43$
--------------------------

b) Si  $\text{pH} = 9,9$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{P_S}{27} \left(1 + \frac{10^{-9,9}}{10^{-9,9}}\right)^3} = \sqrt[4]{\frac{P_S}{27} \cdot 2^3}$$

Aplicando logaritmo y operando:

$$\text{Log } S' = \frac{1}{4} (\log P_S - \log 27) + \frac{3}{4} \log 2$$

$$\boxed{\text{Log } S' = - 8,2}$$

c) Si  $5,0 < \text{pH} < 9,9$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{P_S}{27} \frac{[H^+]}{10^{-9,9}}^3}$$

$$\text{Log } S' = \frac{1}{4} (\log P_S - \log 27) - \frac{3}{4} \text{pH} + \frac{3}{4} 9,9$$

$$\boxed{\text{Log } S' = - 1,01 - \frac{3}{4} \text{pH}}$$

d) Si  $\text{pH} = 5$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{P_S}{27} \left(1 + \frac{[H^+]}{10^{-9,9}} + \frac{[H^+]^2}{10^{-14,9}}\right)^3} = \sqrt[4]{\frac{P_S}{27} (2 \cdot 10^{4,9})^3}$$

$$\text{Log } S' = \frac{1}{4} (\log P_S - \log 27) + \frac{3}{4} \log 2 + \frac{3}{4} \cdot 4,9$$

$$\boxed{\text{Log } S' = - 4,5}$$

e) Si  $\text{pH} < 5$



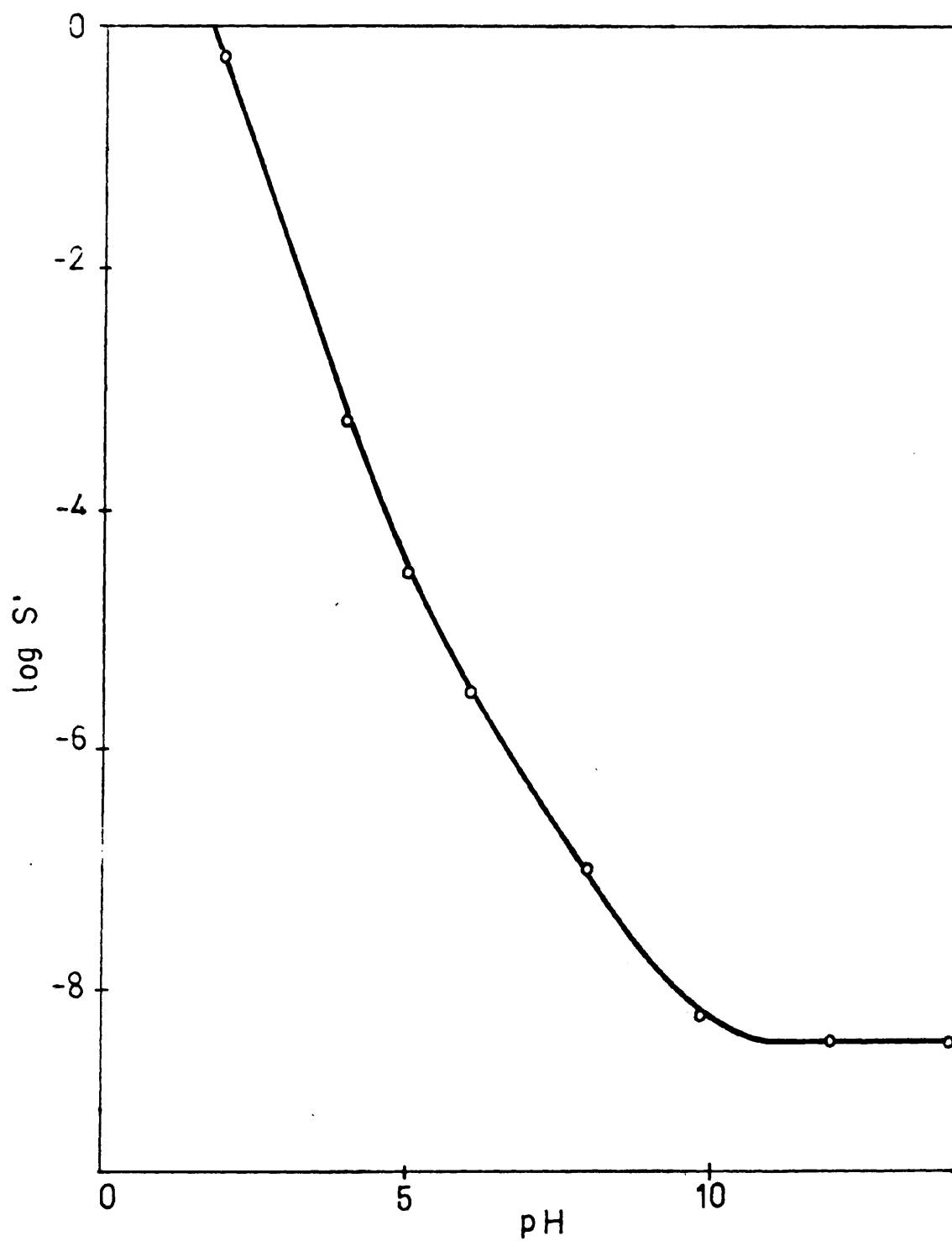


FIG 2.- Solubilidad aparente del oxinato de aluminio,  
 $\text{Ox}_3\text{Al}$ , en función del pH.

$$S' = \sqrt[4]{\frac{P_s}{27} \frac{H^+ 2}{10^{-14,9}} 3}$$

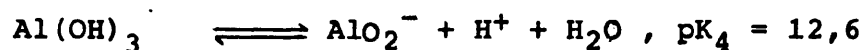
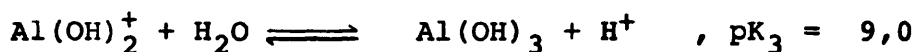
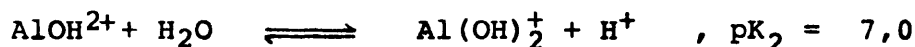
$$\text{Log } S' = \frac{1}{4} (\text{log } P_s - \text{log } 27) + \frac{6}{4} \text{log } H^+ + \frac{3 \cdot 14,9}{4}$$

$$\text{Log } S' = 2,74 - \frac{6}{4} \text{pH}$$

Representando logaritmo de la solubilidad aparente frente a pH, se obtiene la curva de la figura 2. En ésta se puede observar que la solubilidad disminuye rápidamente al aumentar el pH hasta valores de 9,9. Para valores superiores de pH, la solubilidad se mantiene constante.

Dentro de este estudio de solubilidades, ha parecido conveniente y necesario hacer un estudio de la solubilidad del aluminio para determinar la existencia de sus distintas especies en función del pH; en ausencia de oxina.

Se ha tenido en cuenta los siguientes equilibrios, de los que se conocen sus correspondientes constantes:



El producto de solubilidad del hidróxido, también es conocido

$$\text{pP}_s = 32,9$$

Se ha supuesto una concentración inicial de aluminio  $[Al^{3+}] = 10^{-2}$  M.

Por un sencillo cálculo matemático, se ha determinado los pH de precipitación y de redisolución del precipitado y las ecuaciones de la concentración de las distintas especies con el pH.

Para el pH de precipitación del hidróxido se ha obtenido un valor de 3,7 y para el pH de redisolución el valor de 10,6.

Las ecuaciones de las concentraciones de las distintas especies con el pH, están resumidas en la siguiente Tabla.

TABLA I

	pH < 3,7	3,7 < pH < 10,6	pH > 10,6
Log $[Al^{3+}]$	- 2	9,1 - 3pH	31,5 - 4pH
Log $[Al(OH)^{2+}]$	- 6,9 + pH	16 - 2pH	26,6 - 3pH
Log $[Al(OH)_2^+]$	- 13,9 + pH	9 - pH	19,6 - 2pH
Log $[Al(OH)_3]^+$	---	0	---
Log $[AlO_2^-]$	- 35,5 + 4pH	- 12,6 + pH	- 2

En la Figura 3, se han representado las ecuaciones obtenidas y que se han recopilado en la Tabla I.

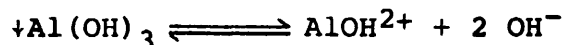
A pH < 3,7; la especie predominante es  $Al^{3+}$ .

A 3,7 < pH < 10,6; la especie predominante es  $Al(OH)_3^+$ .

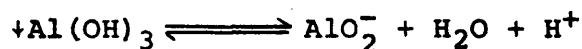
A 3,7 < pH < 4,9; el equilibrio predominante es:



A  $4,9 < \text{pH} < 5,6$ ; el equilibrio más importante es:



A  $5,6 < \text{pH} < 10,6$ ; el equilibrio predominante es:



A  $\text{pH} > 10,6$ ; la especie predominante es  $\text{AlO}_2^-$ .

A la vista del estudio teórico anterior, la solubilidad aparente de los oxinatos de aluminio disminuye a medida que el pH se hace más básico, y que a partir de un valor del mismo comprendido entre 9,8 a 10, existe una constancia lineal de la solubilidad.

Además, es necesario hacer notar que en los trabajos de precipitación convencional, para la obtención cuantitativa de el oxinato de aluminio se recomienda un intervalo de pH entre 4,7 y 9,8, no justificándose teóricamente la razón de él.

Si se observa la Figura 2, en la zona ácida de  $\text{pH} < 4$ , es fácilmente justificable la no cuantitatividad por los valores grandes de la solubilidad; en cambio en la zona básica, de pH superior a 9,8, es más difícil de explicarlo ya que teóricamente, el valor es mínimo y permanece constante.

Sin embargo, la presencia de otros equilibrios en la solución que contiene el precipitado de oxinato de aluminio, pueden influir en que la solubilidad teórica no coincida con la real y sea ésta la razón por lo que el método no sea cuantitativo a  $\text{pH} > 9,8$ .

Si se observa la Figura 3, la especie mayoritaria a pH superior a 10,6 es el ión  $\text{AlO}_2^-$ , y que entre 3,7 -10,6, la concentración de este ión aumenta con el pH. Es decir,

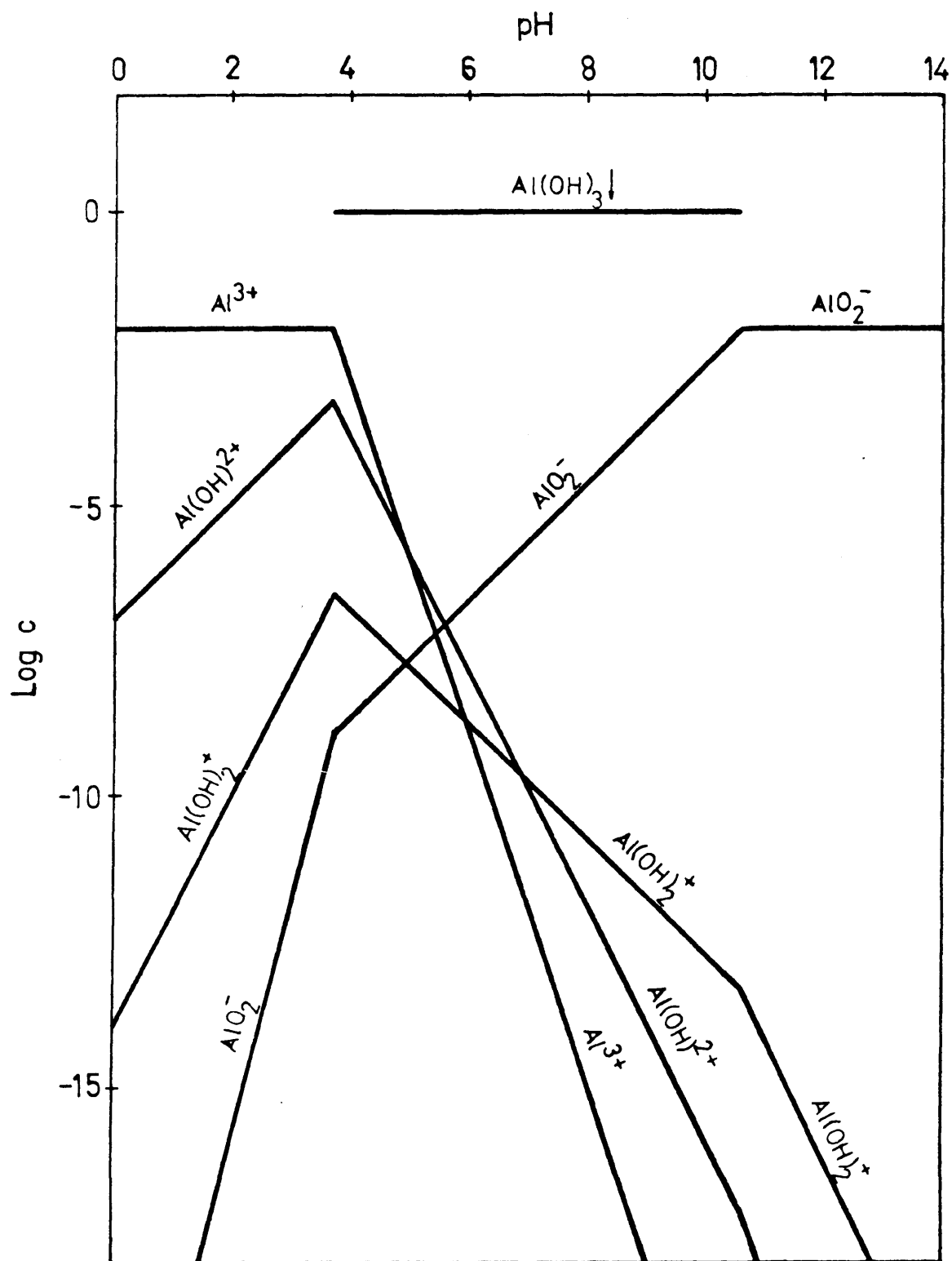


FIG 3.- Solubilidad del  $\text{Al(OH)}_3$  en función del pH

que al aumentar el pH disminuye la solubilidad teórica del oxinato y aumenta la concentración de  $\text{AlO}_2^-$ .

Por tanto, la presencia mayoritaria de la especie  $\text{AlO}_2^-$  parece ser la causa de la no concordancia entre los valores teóricos y prácticos de la solubilidad del oxinato de aluminio.

### III.2.3. GALIO (III)

Se ha aplicado la expresión de la solubilidad, obtenida para los oxinatos de fórmula  $\text{Ox}_3\text{M}$ , al caso del oxinato de galio,  $\text{Ox}_3\text{Ga}$ , ya que se conoce su producto de solubilidad

$$P_{\text{SOx}_3\text{Ga}} = 10^{-40,8}$$

a) Si  $\text{pH} > 9,9$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{P_S}{27}}$$

Aplicando logaritmos:

$$\text{Log } S' = \frac{1}{4} (\text{log } P_S - \text{log } 27) = -11,0$$

$\text{Log } S' = -11,0$

b) Para  $\text{pH} = 9,9$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{P_S}{27} \left(1 + \frac{10^{-9,9}}{10^{-9,9}}\right)^3} = \sqrt[4]{\frac{P_S}{27} \cdot 2^3}$$

$$\text{Log } S' = \frac{1}{4} (\log P_S - \log 27) + \frac{3}{4} \log 2 = -10,8$$

$$\boxed{\text{Log } S' = -10,8}$$

c) Si  $5,0 < \text{pH} < 9,9$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{P_S}{27} \left( \frac{[H^+]^3}{10^{-9,9}} \right)}$$

$$\text{Log} = \frac{1}{4} (\log P_S - \log 27) - \frac{3}{4} \text{pH} + \frac{3}{4} 9,9$$

$$\boxed{\text{Log } S' = -3,60 - \frac{3}{4} \text{pH}}$$

d) Si  $\text{pH} = 5,0$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{P_S}{27} (2 \cdot 10^{4,9})^3}$$

$$\text{Log } S' = \frac{1}{4} (\log P_S - \log 27) + \frac{3}{4} \log 2 + \frac{3}{4} \cdot 4,9$$

$$\boxed{\text{Log } S' = -7,1}$$

e) Si  $\text{pH} < 5,0$

$$S' = \sqrt[4]{\frac{P_S}{27} \left( \frac{[H^+]^2}{10^{-14,9}} \right)^3}$$

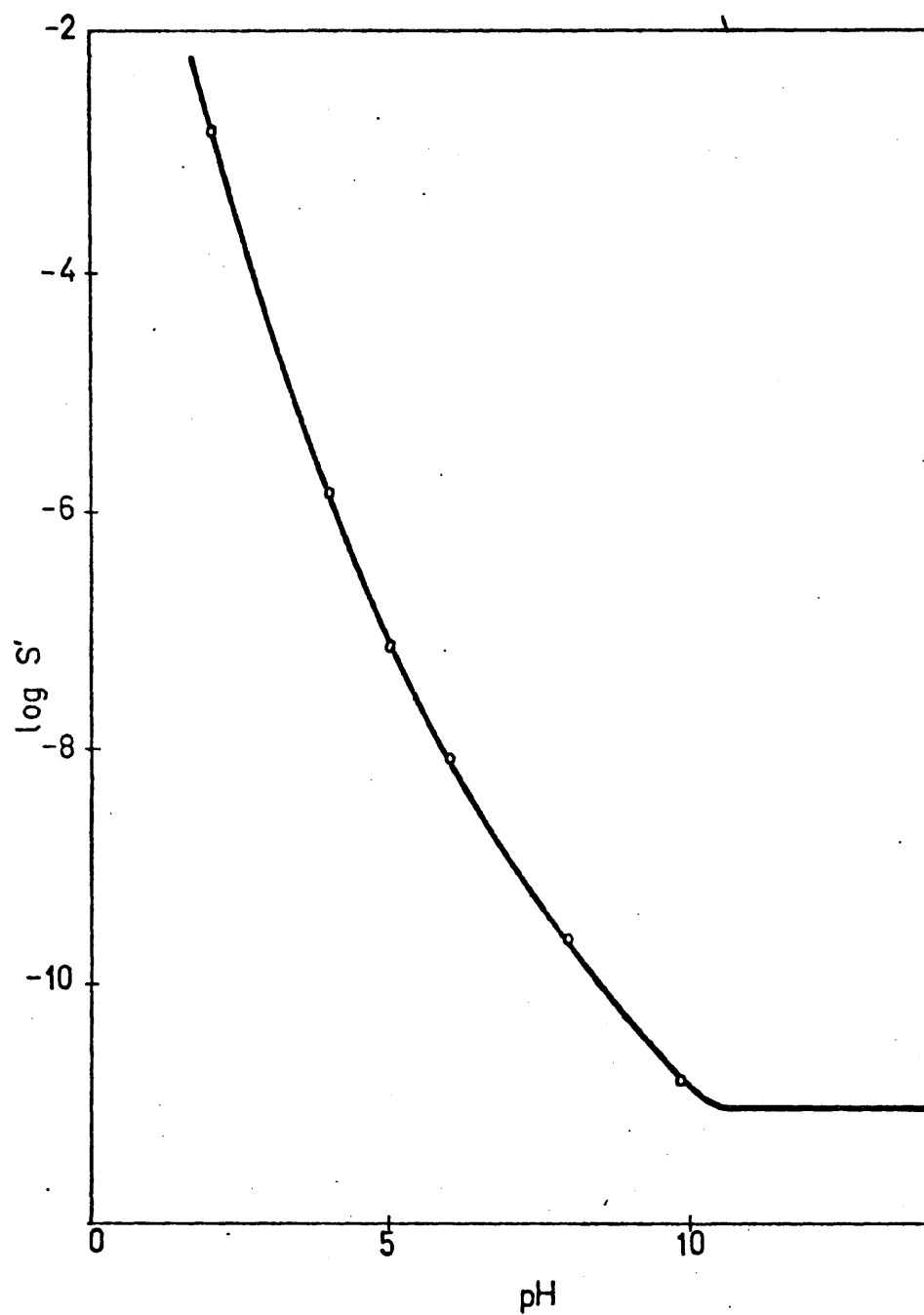


FIG 4.- Solubilidad aparente del oxinato de galio,  
 $\text{Ox}_3\text{Ga}$ , en función del pH.



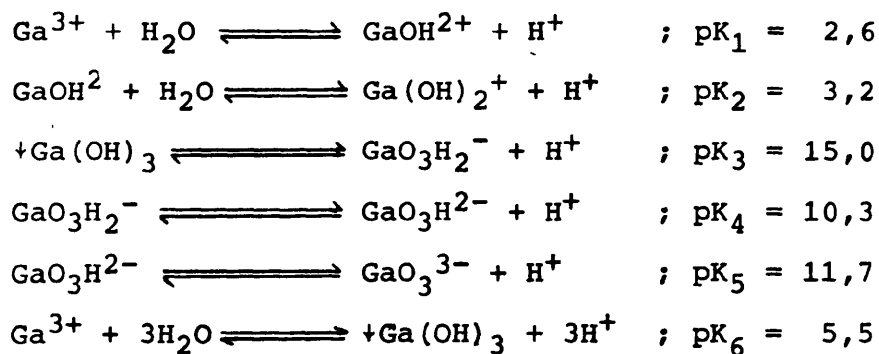
$$\text{Log } S' = \frac{1}{4} (\log P_s - \log 27) + \frac{6}{4} \log [H^+] + \frac{3}{4} \cdot 14,9$$

$$\text{Log } S' = 0,15 - \frac{6}{4} \text{ pH}$$

Representando estos valores de la solubilidad frente al pH, se obtiene la curva de la Figura 4, en la que se puede observar que, la zona de mínima solubilidad comienza a pH superiores a 9,9, manteniéndose constante al aumentar el pH.

Se ha realizado, también, un estudio de la solubilidad del galio, para determinar la concentración de las distintas especies en función del pH, en ausencia de oxina.

Se ha tenido en cuenta los siguientes equilibrios, de los que se conocen sus correspondientes constantes:



El producto de solubilidad del hidróxido, también es conocido.

$$\text{p } P_s = 36,5$$

Se ha supuesto una concentración inicial de galio de  $10^{-2}\text{M}$ .

Por cálculo matemático, se ha determinado los pH de precipitación y de redisolución del precipitado y las

ecuaciones de la concentración de las distintas especies con el pH.

Se ha obtenido que, el hidróxido de galio empieza a precipitar a  $\text{pH} = 2,5$  y empieza a redisolverse a  $\text{pH} = 11,6$ .

La variación del logaritmo de la concentración de las distintas especies que existen en la disolución en las distintas zonas de pH, suponiendo que la concentración inicial de Galio es  $10^{-2}\text{M}$ , está resumido en la Tabla siguiente.

TABLA II

	$\text{pH} < 2,5$	$2,5 < \text{pH} < 11,6$	$\text{pH} > 11,6$
$\text{Log } [\text{Ga}^{3+}]$	- 2	$5,5 - 3\text{pH}$	$40,5 - 6\text{pH}$
$\text{Log } [\text{GaOH}^{2+}]$	- 4,6 + pH	$2,9 - 2\text{pH}$	$37,9 - 5\text{pH}$
$\text{Log } [\text{Ga}(\text{OH})_2^+]$	- 7,8 + 2pH	- 0,3 - pH	$34,7 - \text{pH}$
$\text{Log } [\text{Ga}(\text{OH})_3]$	---	0	---
$\text{Log } [\text{GaO}_3\text{H}_2^-]$	- 22,5 + 4pH	- 15 + pH	$20,0 - 2\text{pH}$
$\text{Log } [\text{GaO}_3\text{H}^{2-}]$	- 32,8 + 5pH	- 25 + 2pH	$9,5 - \text{pH}$
$\text{Log } [\text{GaO}_3^{3-}]$	- 44,5 + 6pH	$-37,0 + 3\text{pH}$	- 2

Como en el caso del oxinato de aluminio, los métodos gravimétricos convencionales dan un intervalo cuantitativo de pH para la determinación de galio entre 3,6 y 11.

En nuestro estudio teórico, se ve claramente que la solubilidad del oxinato de galio disminuye con el pH, tomando un valor mínimo y constante desde pH 10,5. Sin embargo, para un pH entre 9 y 10, los valores de la solubilidad son muy pequeños ( $\approx 10^{-11}$ ).

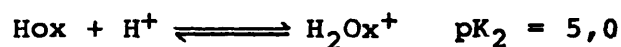
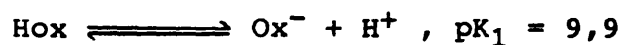


Ahora bien, si se observa la Figura 5, a pH superior a 11,6, la especie mayoritaria es el  $\text{GaO}_3^{3-}$ , por lo que creemos que esta es la razón por la cual la precipitación deja de ser cuantitativa a pH superiores a 11, no existiendo concordancia entre los valores obtenidos teóricamente y los experimentales.

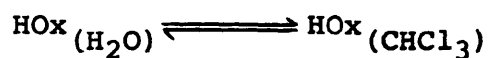
### III. 3. EXTRACCION

#### III.3.1. EXTRACCION DE LA 8-HIDROXIQUINOLEINA EN FUNCION DEL pH

Representando a la oxina molecular por OxH, por ser una sustancia anfótera, se puede escribir los equilibrios:



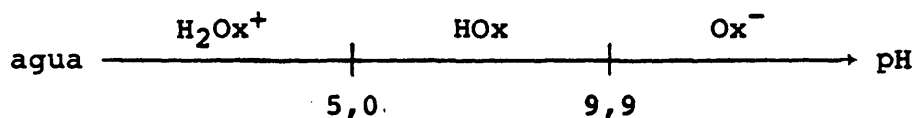
y en presencia de cloroformo:



con un coeficiente de reparto:

$$D = \frac{[\text{OxH}]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}}} = 720$$

Como se ha visto anteriormente, las especies predominantes en función del pH, en medio acuoso son:



En medio ácido a pH = 5, en su mayor parte, la oxina está en el agua bajo la forma de  $H_2Ox^+$ , al haber poca cantidad de oxina en estado molecular, se encuentra en pequeña extensión en el cloroformo. Del mismo modo, en medio alcalino, pH > 10, la oxina está principalmente en forma de anión  $Ox^-$ . Por el contrario, en medio neutro, la oxina se encuentra en el agua fundamentalmente en estado molecular y es extraída por el cloroformo.

El coeficiente de extracción aparente será:

$$D' = \frac{[OxH]_{CHCl_3}}{[OxH] + [H_2Ox^+] + [Ox^-]}$$

Como

$$[OxH]_{CHCl_3} = D [OxH]_{H_2O}$$

y

$$[Ox^-] = \frac{10^{-9,9} \cdot [OxH]}{[H^+]}$$

$$[H_2Ox^+] = \frac{[OxH] [H^+]}{10^{-5,0}}$$

Sustituyendo en la expresión de  $D'$ , se obtiene:

$$D' = \frac{[OxH] \cdot D}{[OxH] \left( 1 + \frac{[H^+]}{10^{-5,0}} + \frac{10^{-9,9}}{[H^+]} \right)}$$

de donde:

$$D' = \frac{720}{1 + \frac{[H^+]}{10^{-5,0}} + \frac{10^{-9,9}}{[H^+]}}$$

Aplicando logaritmos, se obtiene:

$$\log D' = \log 720 - \log \left( 1 + \frac{[H^+]}{10^{-5,0}} + \frac{10^{-9,9}}{[H^+]} \right)$$

Asi:

a) Si  $pH < 5$ ;  $[H^+] > 10^{-5}$

$$\log D' = \log 720 - \log \left( 1 + \frac{[H^+]}{10^{-5,0}} \right) = \log 720 - \log \frac{[H^+]}{10^{-5,0}}$$

$$\text{Log } D' = \log 720 - \log [H^+] - 5,0 = \log 720 - 5 + pH$$

$$\text{Log } D' = 2,85 - 5,0 + pH = - 2,1 + pH$$

$$\boxed{\text{Log } D' = - 2,1}$$

b) Si  $pH = 5,0$ ;  $[H^+] = 10^{-5,0}$

$$\text{Log } D' = \log 720 - \log \left( 1 + \frac{10^{-5,0}}{10^{-5,0}} \right) = \log 720 - \log 2,0$$

$$\boxed{\text{Log } D' = 2,5}$$

c) Si  $5,0 < pH < 9,9$

$$\text{Log } D' = \log 720 = 2,85$$

$$\boxed{\text{Log } D' = 2,85}$$

d) Si  $\text{pH} = 9,9$ ;  $[\text{H}^+] = 10^{-9,9}$

$$\text{Log } D' = \text{log } 720 - \text{log} \left( 1 + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]} \right)$$

$$= \text{log } 720 - \text{log} \left( 1 + \frac{10^{-9,9}}{10^{-9,9}} \right)$$

$$\text{Log } D' = \text{log } 720 + \text{log } 2,0 = 2,6$$

$$\boxed{\text{Log } D' = 2,6}$$

e) Si  $\text{pH} = 9,9$

$$\text{Log } D' = \text{log } 720 - \text{log} \left( 1 + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]} \right) = \text{log } 720 - \text{log} \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]}$$

$$\text{Log } D' = \text{log } 720 + 9,9 + \text{log } [\text{H}^+] = 2,85 + 9,9 - \text{pH}$$

$$\boxed{\text{Log } D' = 12,7 - \text{pH}}$$

Representando  $\text{log } D'$  en función del  $\text{pH}$ , se obtiene la Figura 6.

El rendimiento de extracción en %, viene dado por:

$$R \% = \frac{[\text{HOx}]_{\text{CHCl}_3} \cdot V'}{[\text{OxH}]_{\text{CHCl}_3} \cdot V' + [\text{OxH}] \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5}} + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]} \right) \cdot V} \cdot 100$$

Siendo  $V$  y  $V'$ , los volúmenes de la fase acuosa y la fase orgánica.



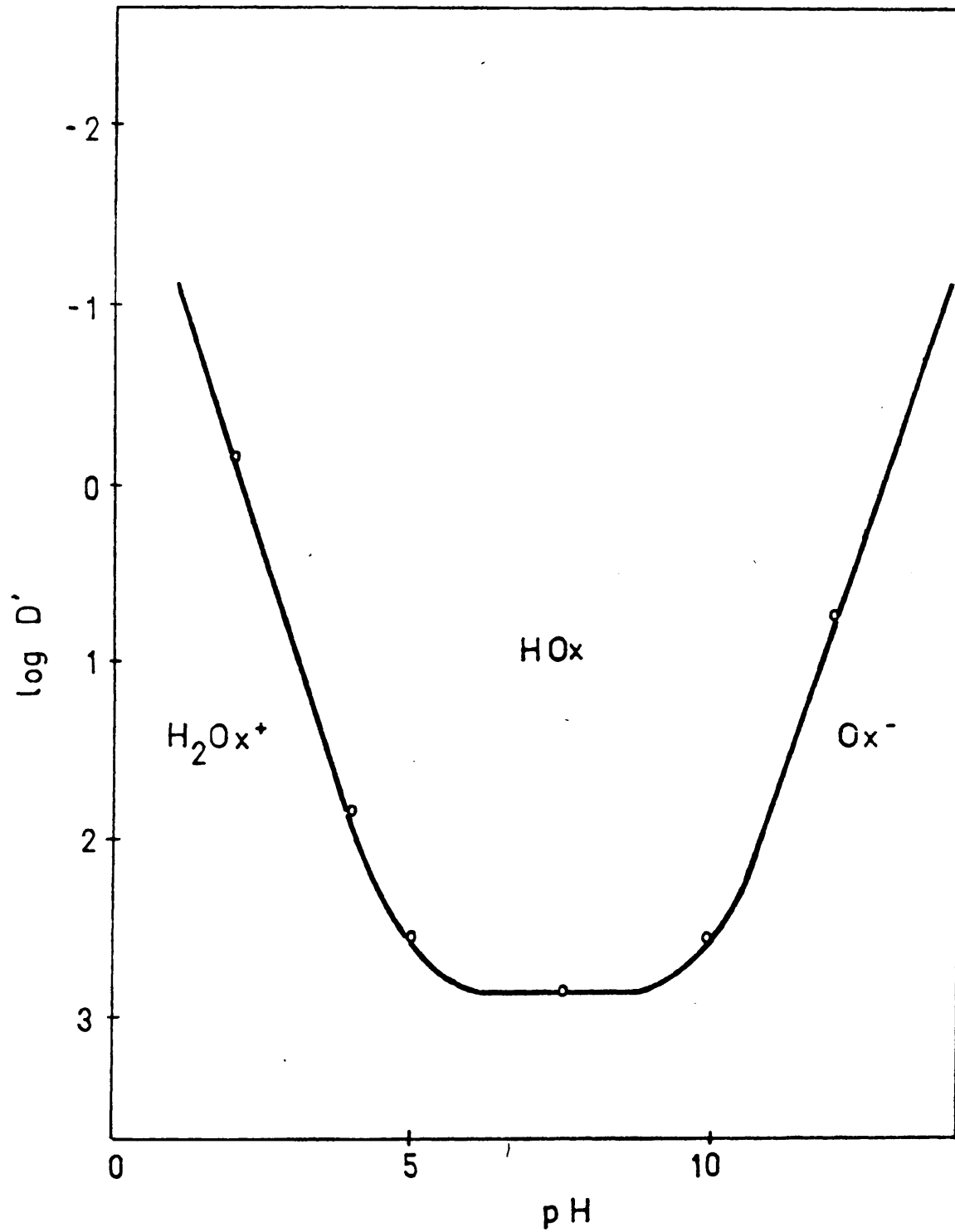


FIG 6.- Extracción de la oxina en función del pH

Dividiendo por  $[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V$ , se obtiene:

$$R \% = \frac{\frac{[\text{OxH}]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{V'}{V}}{\frac{[\text{OxH}]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{V'}{V} + \frac{[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}}} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}} + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]} \right) \cdot \frac{V}{V}} \cdot 100$$

Sustituyendo:

$$\frac{[\text{OxH}]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}}} = D$$

se obtiene:

$$R \% = \frac{D \cdot \frac{V'}{V}}{D \cdot \frac{V'}{V} + \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}} + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]} \right)} \cdot 100$$

Si se considera que los volúmenes de la fase acuosa y la fase orgánica son iguales, o sea  $V = V'$

$$R \% = \frac{D}{D + \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}} + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]} \right)} \cdot 100$$

a) Si  $\text{pH} < 5,0$ ;  $[\text{H}^+] = 10^{-5,0}$

$$R \% = \frac{D}{D + 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}}} \cdot 100$$

b) Si  $\text{pH} = 5,0$ ;  $[\text{H}^+] = 10^{-5,0}$

$$R \% = \frac{D}{D + 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}}} \cdot 100 = \frac{D}{D + 2} \cdot 100 = 99,7$$

$$R \% = 99,7$$

c) Si  $5,0 < \text{pH} < 9,9$

$$R \% = \frac{D}{D + 1} \cdot 100 \approx 100$$

$$R \% \approx 100$$

d) Si  $\text{pH} = 9,9$ ;  $[\text{H}^+] = 10^{-9,9}$

$$R \% = \frac{D}{D + 2} \cdot 100 = 99,7$$

$$R \% = 99,7$$

e) Si  $\text{pH} > 9,9$ ;  $[\text{H}^+] < 10^{-9,9}$

$$R \% = \frac{D}{D + 1 + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]}} \cdot 100$$

Representando  $R \%$  en función del  $\text{pH}$ , se obtiene la curva de la Figura 7. Puede observarse que la oxina pue-

Dividiendo por  $[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}} \cdot V$ , se obtiene:

$$R \% = \frac{\frac{[\text{OxH}]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{V'}{V}}{\frac{[\text{OxH}]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}}} \cdot \frac{V'}{V} + \frac{[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}}}{[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}}} \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}} + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]} \right) \cdot \frac{V}{V}} \cdot 100$$

Substituyendo:

$$\frac{[\text{OxH}]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}}} = D$$

se obtiene:

$$R \% = \frac{D \cdot \frac{V'}{V}}{D \cdot \frac{V'}{V} + \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}} + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]} \right)} \cdot 100$$

Si se considera que los volúmenes de la fase acuosa y la fase orgánica son iguales, o sea  $V = V'$

$$R \% = \frac{D}{D + \left( 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}} + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]} \right)} \cdot 100$$

a) Si  $\text{pH} < 5,0$ ;  $[\text{H}^+] = 10^{-5,0}$

$$R \% = \frac{D}{D + 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}}} \cdot 100$$

b) Si  $\text{pH} = 5,0$ ;  $[\text{H}^+] = 10^{-5,0}$

$$R \% = \frac{D}{D + 1 + \frac{[\text{H}^+]}{10^{-5,0}}} \cdot 100 = \frac{D}{D + 2} \cdot 100 = 99,7$$

$$R \% = 99,7$$

c) Si  $5,0 < \text{pH} < 9,9$

$$R \% = \frac{D}{D + 1} \cdot 100 \approx 100$$

$$R \% \approx 100$$

d) Si  $\text{pH} = 9,9$ ;  $[\text{H}^+] = 10^{-9,9}$

$$R \% = \frac{D}{D + 2} \cdot 100 = 99,7$$

$$R \% = 99,7$$

e) Si  $\text{pH} > 9,9$ ;  $[\text{H}^+] < 10^{-9,9}$

$$R \% = \frac{D}{D + 1 + \frac{10^{-9,9}}{[\text{H}^+]}} \cdot 100$$

Representando  $R \%$  en función del  $\text{pH}$ , se obtiene la curva de la Figura 7. Puede observarse que la oxina pue-

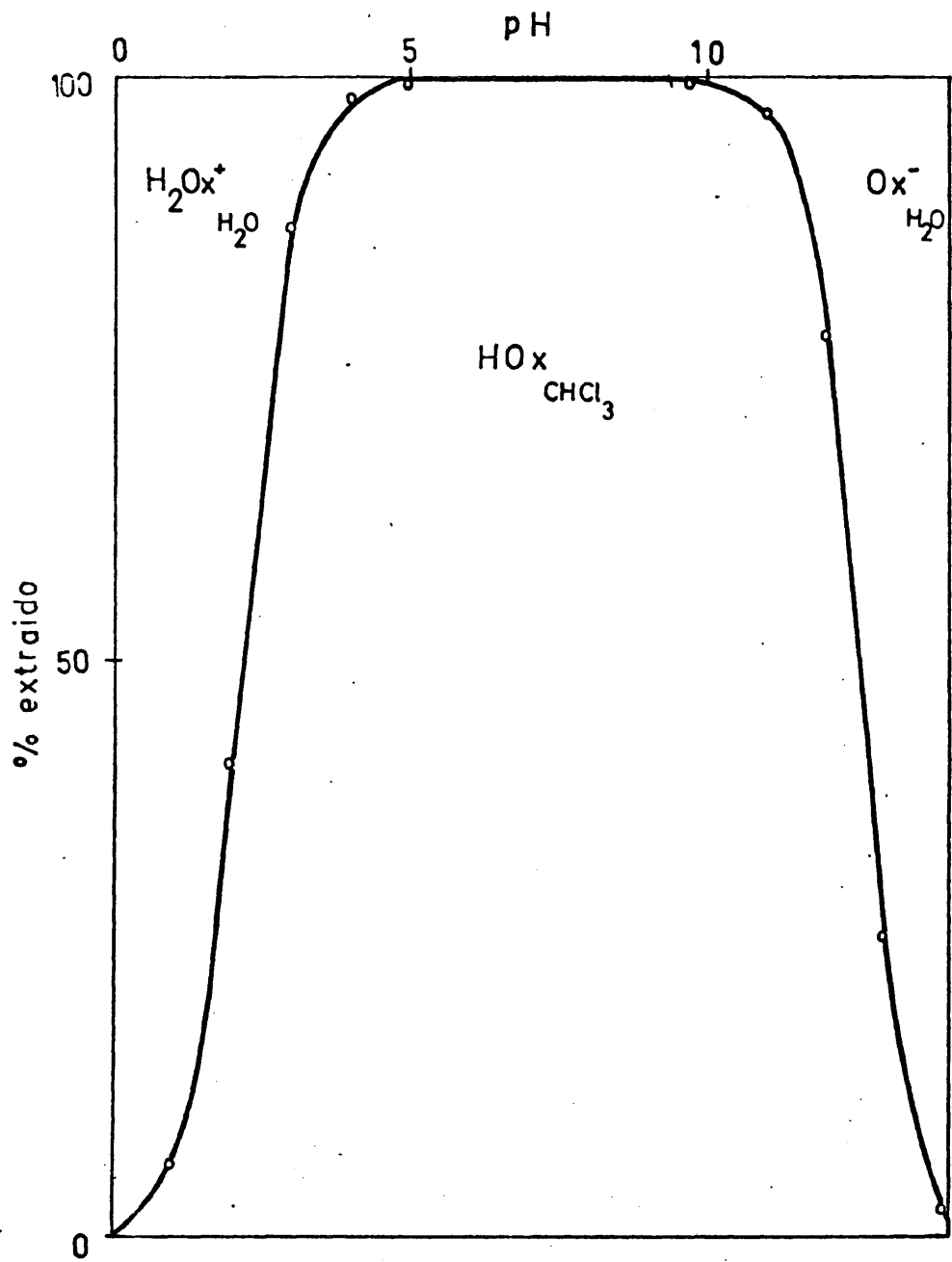


FIG7-Rendimiento en la extracción de la oxina en  
funcion del pH.

de ser extraída totalmente por el cloroformo con un error de 0,2% entre pH 5,5 a 9,4 ( $V = V'$ ). La oxina puede volver a la solución acuosa en medios muy ácidos o muy alcalinos.

### III.3.2. EXTRACCION DE LOS 8-HIDROXIQUINOLEATOS DE ALUMINIO (III)

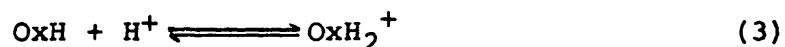
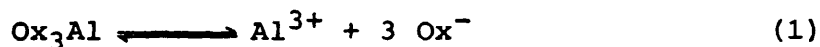
El 8-hidroxiquinoleato de aluminio es poco soluble en agua, con un producto de solubilidad de:

$$P_s = [Al^{3+}] [Ox^{-}]^3 = 10^{-32,3}$$

Sin embargo, es bastante soluble en cloroformo, ya que su solubilidad tiene un valor:

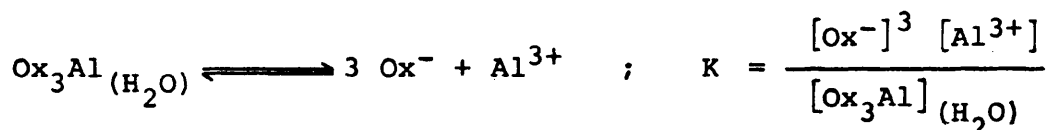
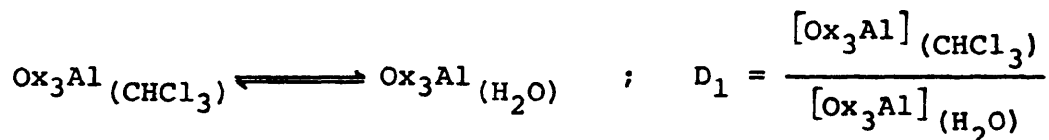
$$S_{CHCl_3} = 4,5 \cdot 10^{-2} M$$

En medio ácido los iones oxinato reaccionan con los protones del medio para dar lugar a oxina e iones oxinium:



Como la oxina es soluble en cloroformo, en presencia de este disolvente los equilibrios (1) y (2) son desplazados hacia la derecha y el equilibrio (3) hacia la izquierda. En presencia de ácido, se deduce que será la oxina y no el oxinato de aluminio el que tiende a disolverse en cloroformo. El reparto de la oxina y del aluminio entre las dos fases depende del pH y es posible calcular la proporción de aluminio extraído a diferentes pH.

Conocida la solubilidad del oxinato de aluminio en el cloroformo, para calcular el coeficiente de reparto se supone que en el cloroformo no existen más que moléculas de oxinato de aluminio no disociadas, mientras que en el agua existen prácticamente los siguientes equilibrios:



Donde  $D_1$  define el coeficiente de reparto del oxinato entre las dos fases; este coeficiente es independiente de las concentraciones. Asimismo,  $K$  define la constante de disociación del oxinato en el agua y es independiente de la concentración. Como estas constantes no pueden calcularse, pues la solubilidad del oxinato en el agua es muy débil y la parte no disociada es desconocida, se puede eliminar este factor considerando la relación:

$$F = \frac{K}{D_1} = \frac{[\text{Ox}^-]^3 [\text{Al}^{3+}]}{[\text{Ox}_3\text{Al}]_{(\text{CHCl}_3)}}$$

Como  $D_1$  y  $K$  son independientes de las concentraciones también lo será  $R$ . Cuando las dos fases están saturadas de oxinato, el numerador representa el producto de solubilidad del oxinato en el agua y el denominador la solubilidad del oxinato en el cloroformo, luego:

$$[\text{Ox}^-]^3 [\text{Al}^{3+}] = 10^{-32,3}$$



y,

$$[\text{Ox}_3\text{Al}]_{(\text{CHCl}_3)} = 4,5 \cdot 10^{-2}$$

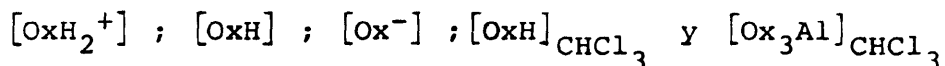
de donde,

$$F = \frac{10^{-32,3}}{4,5 \cdot 10^{-2}} = 10^{-31,1}$$

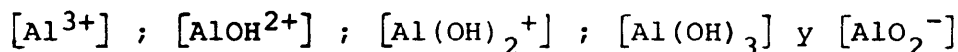
para volúmenes iguales de las dos fases.

Aunque se fijan las condiciones de tal manera que se utilicen volúmenes iguales de fase acuosa y clorofórmica, con concentración de oxina 0,1 M y concentración total de aluminio de 0,01 M, como se trata de dos iones anfóteros, es preciso conocer también las distintas constantes de acidez de sus iones, presentándose en total diez incógnitas, cinco para la oxina y cinco para el aluminio.

Las especies en las que interviene la oxina son:

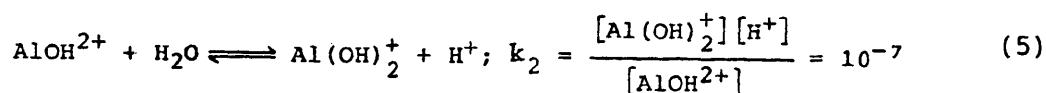
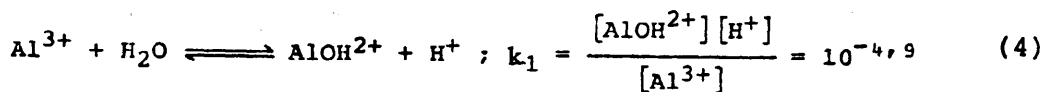


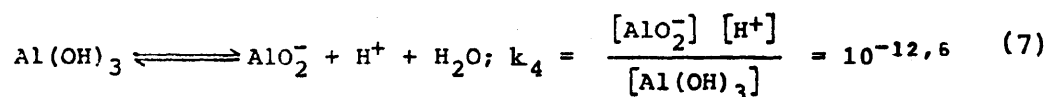
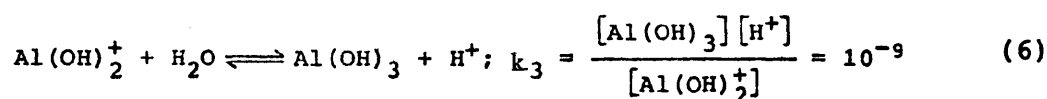
y las del aluminio son:



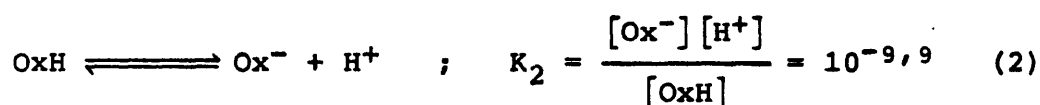
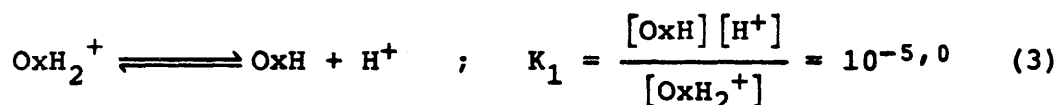
y aún existe una onceava incógnita,  $[\text{Ox}_3\text{Al}]_{\text{H}_2\text{O}}$ , que no se tiene en cuenta considerando el coeficiente de reparto del oxinato entre el cloroformo y la fase acuosa.

Los equilibrios que hay que tener en cuenta son:





Y para la oxina:



$k_1$ ,  $k_2$  y  $k_3$  representan las constantes de hidrólisis de los iones  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{AlOH}^{2+}$  y  $\text{Al}(\text{OH})_2^+$ , y  $k_4$  la de equilibrio entre las especies  $\text{Al}(\text{OH})_3$  y  $\text{AlO}_2^-$  en medio básico.  $K_1$  y  $K_2$  las constantes de equilibrio de la oxina y  $D$  el coeficiente de reparto de la oxina en cloroformo.

$$D = \frac{[\text{OxH}]_{\text{CHCl}_3}}{[\text{OxH}]_{\text{H}_2\text{O}}} = 720 \quad (8)$$

La concentración total de oxina vendrá dada por:

$$m = [\text{OxH}_2^+] + [\text{OxH}] + [\text{Ox}^-] + [\text{OxH}]_{\text{CHCl}_3} + 3[\text{Ox}_3\text{Al}]_{\text{CHCl}_3} \quad (9)$$

y la del aluminio por:

$$n = [\text{Al}^{3+}] + [\text{AlOH}^{2+}] + [\text{Al}(\text{OH})_2^+] + [\text{Al}(\text{OH})_3] + \\ + [\text{AlO}_2^-] + [\text{Ox}_3\text{Al}]_{\text{CHCl}_3} \quad (10)$$

es decir, las sumas respectivas de las concentraciones moleculares de los diversos iones o moléculas a que pueden dar lugar el aluminio o la oxina, que son cinco para la oxina y seis para el aluminio, puesto que a las cinco formas del aluminio, citadas en un principio, hay que agregarle la  $[Ox_3Al]_{CHCl_3}$ .

Se desprecia la  $[Ox_3Al]_{H_2O}$ , que debía figurar en el valor de m y se supone también que no existe oxinato de aluminio precipitado, lo cual es justificable si se escogen las concentraciones de aluminio y de oxina para que la disolución clorofórmica no quede saturada de oxinato.

Para resolver el anterior sistema de ecuaciones se procede en tres etapas:

a) Con los valores de  $k_1, k_2, k_3, k_4$  y n se puede calcular  $[Al^{3+}]$  en función de  $[Ox_3Al]_{CHCl_3}$ .

b) Los valores de  $K_1, K_2$  y D permiten despejar  $[Ox^-]$  en función de  $[Ox_3Al]_{CHCl_3}$ .

c) Con F y los valores encontrados en a) y b) puede obtenerse la ecuación con respecto a  $[Ox_3Al]_{CHCl_3}$ .

a) Cálculo de  $[Al^{3+}]$  en función de  $[Ox_3Al]_{CHCl_3}$

Despejando de:

$$(4) \quad [AlOH^{2+}] = [Al^{3+}] \frac{k_1}{[H^+]}$$

$$(5) \quad [Al(OH)_2^+] = [AlOH^{2+}] \frac{k_2}{[H^+]} = [Al^{3+}] \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2}$$

$$(6) \quad [Al(OH)_3] = [Al(OH)_2^+] \frac{k_3}{[H^+]} = [Al^{3+}] \frac{k_1 k_2 k_3}{[H^+]^3}$$

$$(7) \quad [AlO_2^-] = [Al(OH)_3] \frac{k_4}{[H^+]} = [Al^{3+}] \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{[H^+]^4}$$

Sustituyendo estas expresiones en (10) y sacando factor común  $[Al^{3+}]$ .

$$n = [Al^{3+}] \left( 1 + \frac{k_1}{[H^+]} + \frac{k_1 k_2}{[H^+]^2} + \frac{k_1 k_2 k_3}{[H^+]^3} + \frac{k_1 k_2 k_3 k_4}{[H^+]^4} \right) + [Ox_3 Al]_{CHCl_3}$$

$$n = [Al^{3+}] \left( \frac{[H^+]^4 + k_1 [H^+]^3 + k_1 k_2 [H^+]^2 + k_1 k_2 k_3 [H^+] + k_1 k_2 k_3 k_4}{[H^+]^4} \right) + [Ox_3 Al]_{CHCl_3}$$

Despejando  $[Al^{3+}]$

$$[Al^{3+}] = \left( n - [Ox_3 Al]_{CHCl_3} \right) \cdot \frac{[H^+]^4}{[H^+]^4 + k_1 [H^+]^3 + k_1 k_2 [H^+]^2 + k_1 k_2 k_3 [H^+] + k_1 k_2 k_3 k_4}$$

llamando r a la siguiente expresión:

$$r = \frac{[H^+]^4}{[H^+]^4 + k_1 [H^+]^3 + k_1 k_2 [H^+]^2 + k_1 k_2 k_3 [H^+] + k_1 k_2 k_3 k_4}$$

Se obtiene:

$$[Al^{3+}] = \left( n - [Ox_3 Al]_{CHCl_3} \right) \cdot r$$

b) Cálculo de  $[Ox^-]$  en función de  $[Ox_3Al]_{CHCl_3}$

Despejando de:

$$(2) \quad [OxH] = [Ox^-] \frac{[H^+]}{K_2}$$

$$(3) \quad [OxH_2^+] = \frac{[OxH][H^+]}{K_1} = \frac{[Ox^-][H^+]^2}{K_1 K_2}$$

$$(8) \quad [OxH]_{CHCl_3} = [OxH]_{H_2O} \cdot D = [Ox^-] \frac{[H^+] \cdot D}{K_2}$$

Sustituyendo en (9) y sacando factor común  $[Ox^-]$ :

$$m = [Ox^-] \left( 1 + \frac{[H^+]}{K_1} + \frac{[H^+]^2}{K_1 K_2} + \frac{[H^+] \cdot D}{K_2} \right) + 3 [Ox_3Al]_{CHCl_3}$$

Despejando  $[Ox^-]$ :

$$[Ox^-] = (m - 3 [Ox_3Al]_{CHCl_3}) \cdot$$

$$\cdot \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2 + [H^+] D \cdot K_1}$$

Llamando:

$$t = \frac{K_1 K_2}{K_1 K_2 + K_1 [H^+] + [H^+]^2 + [H^+] D \cdot K_1}$$

Se obtiene:

$$[Ox^-] = (m - 3 [Ox_3Al]_{CHCl_3}) \cdot t$$

c) Cálculo de  $[Ox_3Al]_{CHCl_3}$

Como:

$$F = \frac{[Al^{3+}][Ox^-]^3}{[Ox_3Al]_{CHCl_3}} = 10^{-31,1}$$

$$[Al^{3+}] = (n - [Ox_3Al]_{CHCl_3}) \cdot r$$

y

$$[Ox^-] = (m - 3[Ox_3Al]_{CHCl_3}) \cdot t$$

Llamando  $x = [Ox_3Al]_{CHCl_3}$  y sustituyendo en la expresión de F, se obtiene:

$$F = \frac{[(n - x) \cdot r] \cdot [(m - 3x) \cdot t]^3}{x}$$

Operando:

$$F \cdot x = (nr - xr) (mt - 3xt)^3$$

Se obtiene finalmente, la ecuación:

$$27x^4 - 27x^3(m + n) + 9n(m + 3n)x^2 - m^2(m + 9n)x -$$

$$- \frac{F}{rt^3} x + nm^3 = 0$$

Es indispensable conocer los valores de m, n y F y una vez calculados r y t en función del pH, puede resolverse esta ecuación por el método de aproximaciones sucesivas.

Se ha supuesto:

$$m = 0,100 \text{ M}$$

$$n = 0,010 \text{ M}$$

$$F = 10^{-31,1}$$

*Cálculo de r*

$$r = \frac{[H^+]^4}{[H^+]^4 + k_1[H^+]^3 + k_1k_2[H^+]^2 + k_1k_2k_3[H^+] + k_1k_2k_3k_4}$$

En función del pH, se obtiene la Tabla III

TABLA III

Valores de r a diferentes pH

pH	0	1	2	3	4	5	6	9	12	14
$[H^+]$	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-9}$	$10^{-12}$	$10^{-14}$
r	1	1	1	1	$10^{-0,052}$	$10^{-0,35}$	$10^{-1,1}$	$10^{-6,3}$	$10^{-16}$	$10^{-24}$

*Cálculo de t*

$$t = \frac{K_1K_2}{K_1K_2 + K_1[H^+] + [H^+]^2 + [H^+]D \cdot K_1}$$

Los valores de t, obtenidos en función del pH, se han reunido en la Tabla IV.

TABLA IV  
Valores de  $t$  a distintos pH

pH	0	1	2	3	4	5	6	9	12	14
t	$10^{-14,9}$	$10^{-12,9}$	$10^{-11,1}$	$10^{-9,74}$	$10^{-8,67}$	$10^{-7,67}$	$10^{-6,67}$	$10^{-3,7}$	$10^{-0,85}$	1

*Cálculo de  $R/rt^3$*

$$F = 10^{-31,1}$$

Los valores de  $F/rt^3$  se han recopilado en la Tabla V.

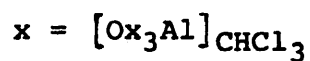
TABLA V  
Valores de  $F/rt^3$  a diferentes pH

pH	0	1	2	3	4	5	6	9	12	14
$F/rt^3$	$10^{13,6}$	$10^7,00$	$10^2,20$	$10^{-1,90}$	$10^{-5,04}$	$10^{-7,74}$	$10^{-9,95}$	$10^{-13,6}$	$10^{-12,5}$	$10^{-7,10}$

El valor de  $F/rt^3$  pasa por un mínimo para un pH aproximadamente nueve.

*Cálculo de  $x$*

Como:



Sustituyendo estos valores en la ecuación general, se obtiene:



$$27x^4 - 2,97x^3 + 0,117x^2 - 0,0019x - \frac{F}{rt^3} x + 10^{-5} = 0$$

Los valores obtenidos al resolver esta ecuación por aproximaciones sucesivas están recogidas en la Tabla VI.

TABLA VI

Extracción teórica del  $Ox_3Al$  por cloroformo en función del pH

pH de extracción	0	1	2	3	4 a 10
Relación de extracción de aluminio	$10^{-16,6}$	$10^{-10,8}$	$10^{-5,20}$	$10^{-1,06}$	Muy grande
% de aluminio extraído por el cloroformo	0	0	0	7,9	100 Extracción cuantitativa
Concentración de aluminio en fase acuosa	$10^{-2,00}$	$10^{-2,00}$	$10^{-2,00}$	$10^{-2,04}$	0
% de oxina en la fase clorofórmica.	0,60	5,60	37,1	84,7	100 Extracción cuantitativa

### III.3.3. EXTRACCION DEL 8-HIDROXIQUINOLEATO DE GALIO (III)

El oxinato de galio es, también, poco soluble en agua, con un producto de solubilidad de:

$$Ps = [Ga^{3+}] [Ox^-]^3 = 10^{-40,8}$$

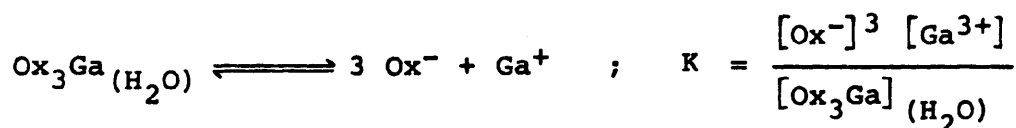
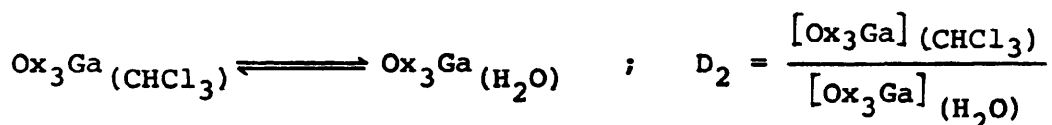
y bastante soluble en cloroformo, con una solubilidad:

$$S_{\text{CHCl}_3} = 9,2 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Para obtener su curva de extracción en cloroformo con el pH, se han supuesto las mismas condiciones que para el caso del aluminio.

Se han utilizado los equilibrios considerados en el estudio de la solubilidad del galio y los equilibrios de la oxina, así como su coeficiente de reparto en cloroformo.

Conocida la solubilidad del oxinato de galio en cloroformo, para calcular el coeficiente de reparto se supone que en el cloroformo no existen más que moléculas de oxinato de galio no disociadas, mientras que en el agua existen prácticamente los siguientes equilibrios:



$D_2$  define el coeficiente de reparto verdadero del oxinato entre las dos fases, éste coeficiente es independiente de las concentraciones.  $K$  define la constante de disociación del oxinato en el agua y es independiente de la concentración.

Haciendo las mismas consideraciones que en el caso del aluminio, se obtiene:

$$F = \frac{K}{D_2} = \frac{[\text{Ga}^{3+}] [\text{Ox}^-]^3}{[\text{Ox}_3\text{Ga}](\text{CHCl}_3)} = \frac{P_s}{S} = \frac{10^{-40,8}}{9,2 \cdot 10^{-2}} = 10^{-39,7}$$

para volúmenes iguales de las dos fases.

Llamando  $m$  a la concentración total de oxina y  $n$  a la de galio, y haciendo que:

$$m = 0,100 \text{ M} \quad \text{y} \quad n = 0,010 \text{ M}$$

Se puede calcular los valores de  $r$  y  $t$  en función del pH, así como  $F/rt^3$ . Estos valores están resumidos en la Tabla VII.

TABLA VII

Valores de  $r$ ,  $t$  y  $F/rt^3$  en función del pH

pH	0	1	1	3	4	5	6	9	12	14
$[H^+]$	1	$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-4}$	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-9}$	$10^{-12}$	$10^{-14}$
$r$	1	$10^{-0,02}$	$10^{-0,15}$	$10^{-0,40}$	$10^{-2,2}$	$10^{-4,2}$	$10^{-6,6}$	$10^{-15,5}$	$10^{-24,5}$	$10^{-31,5}$
$t$	$10^{-14,9}$	$10^{-12,9}$	$10^{-11,1}$	$10^{-9,74}$	$10^{-8,67}$	$10^{-7,67}$	$10^{-6,67}$	$10^{-5,70}$	$10^{-0,85}$	1
$F/rt^3$	$10^{-4,9}$	$10^{-3,4}$	$10^{-6,3}$	$10^{-9,8}$	$10^{-11,6}$	$10^{-12,6}$	$10^{-13,2}$	$10^{-13,2}$	$10^{-12,8}$	$10^{-8,3}$

El valor de  $F/rt^3$  pasa por un mínimo a un pH entre 6 a 9.

Teniendo en cuenta que  $x = [Ox_3Ga](CHCl_3)_3$ ;  $m = 0,100 \text{ M}$ ;  $n = 0,010 \text{ M}$  y los valores calculados para  $F/rt^3$ , puede resolverse la ecuación general de extracción por aproximaciones sucesivas. Los resultados obtenidos están recopilados en la Tabla VIII.

TABLA VIII

Extracción teórica del  $Ox_3Ga$  por cloroformo en función del pH

pH	0	1	2	3	4	5 a 10
$[Ox_3Ga]_{CHCl_3}$	$10^{-7,8}$	$10^{-2,3}$	$10^{-2,0}$	$10^{-2,0}$	$10^{-2,0}$	$10^{-2,0}$
% de galio extraído	0	47	100	100	100	100

Los valores obtenidos en las Tablas VI y VIII del tanto por ciento de catión extraído por el cloroformo del pH se han representado, obteniéndose las curvas de extracción de la Figura 8, en la que puede apreciarse que estas curvas están separadas dos unidades de pH, por tanto, es posible la separación cuantitativa de galio en presencia de aluminio en una sola extracción trabajando a pH 2,0.

Asimismo la extracción separada de cada uno de los oxinatos anteriores puede realizarse cuantitativamente en un intervalo de pH entre 4 y 10.

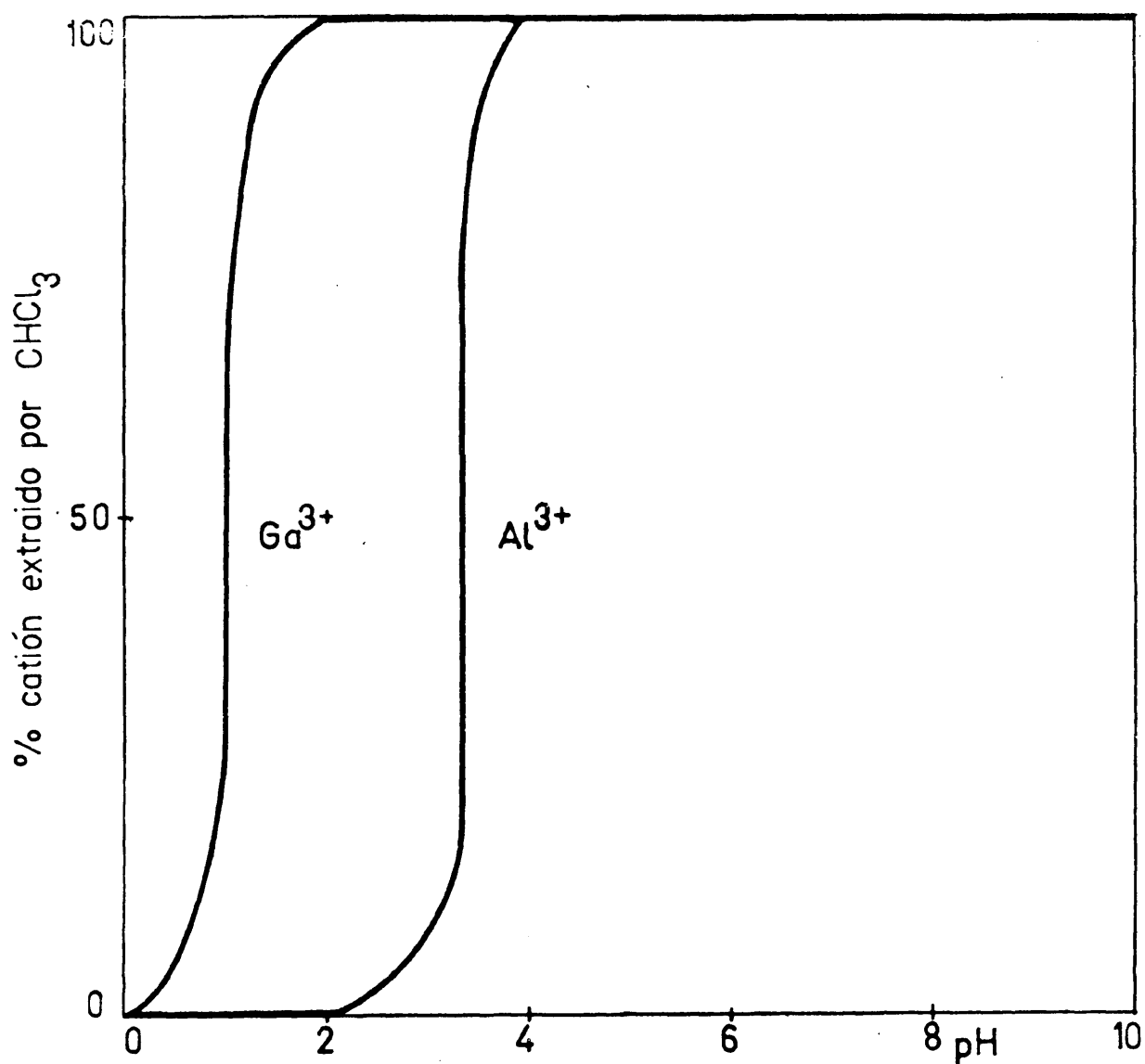


FIG8.- Extracción de los oxinatos de aluminio y galio con cloroformo, en función del pH.

## **PARTE EXPERIMENTAL**



**IV. LA PRECIPITACION DEL ALUMINIO (III) CON  
LA 8-HIDROXIQUINOLEINA**





#### IV.1. DETERMINACION GRAVIMETRICA DEL ALUMINIO COMO 8-HIDROXIQUINOLEATO EN MEDIO BASICO, pH = 9,8

##### IV.1.1. JUSTIFICACION DE LAS CONDICIONES INICIALES

En el estudio teórico anterior se ha obtenido que la solubilidad aparente del oxinato de aluminio disminuye a medida que el pH se hace más básico, tomando un valor mínimo y constante entre pH 9,8 y 14.

Sin embargo, a la vista de los trabajos experimentales de precipitación convencional (76), se recomienda un intervalo de pH de 4 a 9,8 para obtener resultados cuantitativos, aún cuando el pH de trabajo utilizado sea aproximadamente 5 (tampón acH - AcNa).

Iniciamos nuestro estudio gravimétrico, utilizando el método de cambio de disolvente orgánico y tomando como pH de trabajo 9,8, ya que, el valor de la solubilidad no varía para pH mayores y es además el límite superior recomendado en los trabajos convencionales.

Asimismo, se estudiará posteriormente la precipitación del oxinato de aluminio a pH más básicos, para la posible extensión de este método gravimétrico a medios más alcalinos.

##### IV.1.2. REACTIVOS Y PREPARACION DE SOLUCIONES

- Sulfato de aluminio y potasio,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , "Merck".

- 8-Hidroxiquinoleína,  $C_9H_7ON$ , "Merck".
- Acetona,  $CH_3COCH_3$ , "Merck",  $d = 0,79$  g/cc.
- Amoníaco,  $NH_3$ , "Merck",  $d = 0,91$  g/cc.
- Cloruro amónico,  $ClNH_4$ , "Merck"
- EDTA, "Merck".
- Sulfato de zinc,  $SO_4Zn$ , "Merck".
- Carbonato cálcilo,  $CO_3Ca$ , "Merck".
- Negro de eriocromo T.

#### *Solución patrón de aluminio*

Se disuelven 4,39575 g de sulfato aluminico potásico, "Merck", en un volumen de agua destilada y se diluye en un matraz aforado hasta 250 ml. Esta solución contiene 1 mg de aluminio por ml de disolución y es estable indefinidamente.

Esta solución se ha valorado con EDTA 0,01000 M,  $f = 0,9900$  sulfato de zinc 0,0100 M y erio-T como indicador, encontrando que:

10,00 ml de solución  $< > (10,00 \pm 0,02)$  mg de  $Al^{3+}$

#### *Solución de 8-hidroxiquinoleína en acetona*

Se ha preparado disolviendo 10 g de 8-hidroxiquinoleína "Merck" en 90 ml de acetona.

#### *Solución tampón de cloruro amónico-amoniaco de pH 9,8*

Se ha preparado disolviendo 70 g de cloruro amónico en 570 ml de amoniaco y diluyendo a 1 lt. con agua destilada.

#### IV.1.3.- MODO DE OPERAR

Se transfieren partes alicuotas de diferentes volúmenes de la solución tipo, a vasos de precipitado de 250 ml. Se añaden a continuación y de forma sucesiva, 60 ml de acetona, 30 ml de agua destilada, solución de 8-hidroxiquinoleína en acetona en cantidad suficiente para la precipitación cuantitativa y 20 ml de tampón de  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$  de pH 9,8. Se comprueba que la solución está a este pH en un pHmetro. La solución resultante se calienta en baño de agua a ebullición, hasta la volatilización de la acetona y precipitación total del 8-hidroxiquinoleato. Una vez terminado dicho periodo, se retiran los vasos del baño, se dejan enfriar y, por último, se filtra la solución en crisol de placa filtrante del n° 4. Los precipitados se lavan varias veces con agua destilada que contenga gotas de tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ . A continuación, los precipitados se secan en estufa a  $135^\circ\text{C}$  durante tres horas. El precipitado seco, se pesa como 8-hidroxiquinoleato de aluminio, utilizando como factor de conversión, el siguiente:

$$\frac{\text{Al}}{\text{Al}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3} = 0,05877$$

Las soluciones procedentes del filtrado, se recogen para posteriores estudios espectrofotométricos.

#### IV.1.4. RESULTADOS Y DISCUSION

Al iniciar el estudio de la precipitación homogénea del 8-hidroxiquinoleato de aluminio, en medio básico, por cambio de disolvente orgánico, el primer problema que se ha encontrado, ha sido elegir las condiciones más idóneas para la precipitación.

De los muchos disolventes orgánicos miscibles con el agua que se utilizan en los métodos de cambio de disolvente, se ha elegido la acetona, debido a su propiedad de ser un buen disolvente de los 8-hidroxiquinoleatos y a su bajo punto de ebullición (56,5°C), condición imprescindible para que exista la volatilización.

Una vez elegido el disolvente adecuado para el trabajo, es imprescindible fijar el pH más idóneo para la precipitación cuantitativa. De los estudios teóricos de solubilidad, se ha obtenido que el 8-hidroxiquinoleato de aluminio es más insoluble en medio básico que en medio ácido. De aquí la elección de un tampón que fije a un pH adecuado dentro de la zona básica en la cual, la concentración de oxinato ( $Ox^-$ ) será mayor que en la zona ácida, pero influirá poco en la velocidad de formación del cristal, ya que ésta depende principalmente de las condiciones de trabajo (temperatura de calentamiento, mezcla de disolventes, tiempo de calentamiento, etc.).

De los muchos tampones probados, el más ventajoso ha resultado ser la mezcla reguladora  $ClNH_4-NH_3$  de pH 9,8, ya que a pH inferiores, la solubilidad de los 8-hidroxiquinoleatos aumenta como se puede ver en la curva de solubilidad de la Figura 2, y a pH superiores la solubilidad se mantiene constante. Por otro lado, la formación de hidróxido de aluminio o aluminato a estos pH no interfiere debido a la gran estabilidad del complejo 8-hidroxiquinoleato-aluminio en el medio acuo-cetónico.

Se pasa ahora a estudiar la temperatura, el tiempo y la cantidad necesaria del reactivo 8-hidroxiquinoleína para la obtención de valores satisfactorios.

*Temperatura.* Se ha tomado la temperatura de 80°C, ya que es superior a la temperatura de ebullición de la acetona y por lo tanto suficiente para una total volatilización. Al mismo tiempo se evita la ebullición del agua y las posibles pérdidas por proyecciones de la disolución.

*Tiempo.* Se ha elegido inicialmente una hora 30 minutos como tiempo de calentamiento, ya que en la bibliografía se había encontrado para trabajos semejantes, tiempos superiores para la precipitación cuantitativa.

*Cantidad de 8-hidroxiquinoleína.* Se ha comenzado el estudio tomando un volumen de solución tipo de aluminio que contiene 10,00 mg de dicho catión. Se añade a continuación los demás reactivos y un exceso de la cantidad teórica de oxina, necesaria para la precipitación cuantitativa. Después de la adición de los demás reactivos, la concentración relativa del ión aluminio es de 0,0066% peso/volumen.

Después de una hora 30 minutos de calentamiento, se filtra, se lava y se seca el precipitado, los valores obtenidos en estas condiciones están muy lejos de ser cuantitativos como fácilmente se puede ver en la Tabla IX, para cantidades de oxina de 322,4 mg. Se aumenta, entonces la cantidad de oxina a dos veces y media la teórica, 403,0 mg, encontrando que los valores obtenidos son mejores que los anteriores pero no totalmente cuantitativos. Lo mismo ocurre para valores de tres veces la cantidad teórica de oxina, 483,6 mg, siempre para tiempos de calentamiento de 1 hora 30 minutos.

A la vista de estos resultados, se ha aumentado el tiempo de calentamiento hasta dos horas, las demás variables (temperatura y cantidad de oxina) se han mantenido fijas, es decir, con los mismos valores del caso anterior.

Los valores hallados para este tiempo de calentamiento aparecen reflejados en la Tabla X, en la que puede observarse cómo para cantidades mayores de oxina, los errores hallados disminuyen hasta el orden del 1%, correspondiendo éste para cantidades de tres veces la teórica de oxina.

TABLA IX

Precipitación del 8-hidroxiquinoleato de aluminio de una  
solución de aluminio (III). Medio tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , pH = 9,8  
Tiempo de calentamiento: 1 hora 30 minutos

OXINA mg	Al % (p/v)	Al presente mg	Al encontrado mg	Diferencia mg
322,4	0,0066	10,00	7,57	- 2,43
			6,70	- 3,30
			7,56	- 2,44
			7,58	- 2,42
			7,65	- 2,35
403,0	0,0066	10,00	9,02	- 0,98
			9,15	- 0,85
			9,41	- 0,59
			9,40	- 0,60
			9,36	- 0,64
483,6	0,0066	10,00	9,50	- 0,50
			9,48	- 0,52
			9,51	- 0,49
			9,50	- 0,50
			9,52	- 0,48

TABLA X

Precipitación del 8-hidroxiquinoleato de aluminio de una  
solución de aluminio (III). Medio tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , pH = 9,8  
Tiempo de calentamiento: 2 horas

OXINA mg	Al % (p/v)	Al presente mg	Al encontrado mg	Diferencia mg
322,4	0,0066	10,00	8,00	- 2,00
			8,15	- 1,85
			8,20	- 1,80
			8,13	- 1,87
			8,08	- 1,92
403,0	0,0066	10,00	9,69	- 0,31
			9,73	- 0,27
			9,75	- 0,25
			9,79	- 0,21
			9,74	- 0,26
483,6	0,0066	10,00	9,87	- 0,13
			9,89	- 0,11
			9,88	- 0,12
			9,88	- 0,12
			9,87	- 0,13



Teniendo en cuenta que estos resultados son por defecto, se ha aumentado el tiempo de calentamiento hasta dos horas y media. Para valores de oxina de dos veces la cantidad teórica los valores hallados no son cuantitativos por lo cual se ha de aumentar la cantidad de oxina hasta dos veces y media la teórica, en estas condiciones los valores de aluminio hallados son cuantitativos pero todos por defecto.

Si se aumenta la cantidad de oxina hasta tres veces la cantidad teórica, los valores que se encuentran dan errores todos por exceso. En la Tabla XI, se han recopilado todos los resultados obtenidos para un tiempo de calentamiento de dos horas y media y cantidades de oxina de 322,4 mg, (dos veces la teórica), 403,0 mg (dos y media veces la teórica) y 483,6 mg (tres veces la teórica).

Por último, se ha aumentado el tiempo de calentamiento a tres horas, para las tres cantidades de oxina consideradas anteriormente. Como puede verse en la Tabla XII, para una cantidad de dos veces la teórica, los resultados siguen siendo por defecto, mientras que para una cantidad de tres veces la teórica, todos los resultados dan por exceso. Asimismo, puede observarse que, para una cantidad de oxina de dos veces y media la teórica los valores obtenidos son cuantitativos, encontrando unos por exceso y otros por defecto.

De estos últimos valores cuantitativos, se ha calculado la desviación típica, para determinar el error del método.

TABLA XI

Precipitación del 8-hidroxiquinoleato de aluminio de una solución de aluminio (III). Medio tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , pH = 9,8  
Tiempo de calentamiento: 2 horas 30 minutos

OXINA mg	Al % (p/v)	Al presente mg	Al encontrado mg	Diferencia mg
322,4	0,0066	10,00	8,73	- 1,27
			8,73	- 1,27
			8,80	- 1,20
			8,68	- 1,32
			8,79	- 1,21
403,0	0,0066	10,00	9,85	- 0,15
			9,90	- 0,10
			9,90	- 0,10
			9,87	- 0,13
			9,90	- 0,10
483,6	0,0066	10,00	10,20	+ 0,20
			10,13	+ 0,13
			10,18	+ 0,18
			10,20	+ 0,20
			10,11	+ 0,11

TABLA XII

Precipitación del 8-hidroxiquinoleato de aluminio de una solución de aluminio (III). Medio tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , pH = 9,8  
Tiempo de calentamiento: 3 horas

OXINA mg	Al % (p/v)	Al Presente mg	Al encontrado mg	Diferencia mg
322,4	0,0066	10,00	9,50	- 0,50
			9,45	- 0,55
			9,30	- 0,70
			9,48	- 0,52
			9,40	- 0,60
403,0	0,0066	10,00	9,97	- 0,03
			9,95	- 0,05
			9,99	- 0,01
			10,00	0,00
			9,97	- 0,03
			10,03	+ 0,03
			10,01	+ 0,01
			9,98	- 0,02
			10,01	+ 0,01
483,6	0,0066	10,00	9,96	- 0,04
			10,18	+ 0,18
			10,19	+ 0,19
			10,20	+ 0,20
			10,15	+ 0,15
			10,20	+ 0,20

m	d	d <sup>2</sup>
9,97	0,01	0,0001
9,95	0,03	0,0009
9,99	0,01	0,0001
10,00	0,02	0,0004
9,97	0,01	0,0001
10,03	0,05	0,0025
10,01	0,03	0,0009
9,98	0,00	0
10,01	0,03	0,0009
9,96	0,02	0,0004
	<hr/>	<hr/>
	0,22	0,0063

$$\bar{m} = 9,98 \quad \bar{d} = \frac{0,22}{10} = 0,02$$

Valores aceptables:  $\bar{m} \pm 4\bar{d} = 9,98 \pm 0,08$ ; por tanto son aceptables todos los valores

Como:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{\sum |x - \bar{x}|^2}{n - 1}} = \sqrt{\frac{0,0063}{9}} = \pm 0,03$$

Luego:

$$m = (9,98 \pm 0,03) \text{ mg}$$

Obtenida la cantidad más idónea de 8-hidroxiquinoleína para la precipitación cuantitativa del 8-hidroxiquinoleína

leato de aluminio a partir de una solución de aluminio (III) que contiene 10,00 mg de este catión, en las condiciones de tres horas de calentamiento y a un pH de 9,8, se va a continuar estudiando, la precipitación de aluminio a concentraciones inferiores y superiores a la estudiada.

Por lo tanto, se ha continuado el estudio, viendo si esta cantidad de oxina (dos y media veces la teórica) es válida para la precipitación de un intervalo de cantidades de aluminio de 2-20 mg y concentraciones relativas desde 0,0013% a 0,0132% peso/volumen, fijando las demás condiciones, excepto el tiempo de calentamiento.

*Límite inferior del intervalo:* 0,0013% peso/volumen.

En la Tabla XIII, se han recopilado los valores obtenidos para cantidades de aluminio (III) de 2,00 mg y tiempos de calentamiento de dos, dos y media y tres horas. Para cada uno de estos tiempos de calentamiento se han tenido en cuenta la obtención de la cantidad de oxina necesaria para hallar los valores cuantitativos, es decir, como en el caso anterior se ha tomado cantidades de reactivo precipitante de 64,6 mg (que equivale a dos veces la cantidad teórica), 80,6 mg (que equivale a dos y media veces) y 96,7 mg (tres veces).

Se puede observar, en esta Tabla que, los valores mejores se obtienen para cantidades de oxina de dos y media veces la teórica y un tiempo de calentamiento de tres horas.

Con los valores cuantitativos, se ha calculado la desviación típica, para determinar el error del método.

TABLA XIII

Precipitación de cantidades de 2,00 mg de aluminio como  
8-hidroxiquinoleato de aluminio. Medio tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$   
pH = 9,8

Tiempo calen. hora	Oxina mg	Al % (p/v)	Al presente mg	Al encontrado mg	Difer. mg
2	64,6	0,0013	2,00	0,85	- 1,15
				0,90	- 1,10
				0,95	- 1,05
				0,92	- 1,08
				0,93	- 1,07
2	80,6	0,0013	2,00	1,01	- 0,99
				1,10	- 0,90
				1,08	- 0,92
				1,06	- 0,94
				1,08	- 0,92
2	96,7	0,0013	2,00	1,22	- 0,78
				1,30	- 0,70
				1,28	- 0,72
				1,32	- 0,68
				1,32	- 0,70
2,5	64,6	0,0013	2,00	1,50	- 0,50
				1,56	- 0,44
				1,60	- 0,40
				1,58	- 0,42
				1,60	- 0,40
2,5	80,6	0,0013	2,00	1,88	- 0,12
				1,85	- 0,15
				1,86	- 0,14
				1,82	- 0,18
				1,86	- 0,14

TABLA XIII (Continuación)

Tiempo calen. hora	Oxina mg	Al % (p/v)	Al presente mg	Al encontrado mg	Difer. mg
2,5	96,7	0,0013	2,00	1,98	- 0,02
				2,10	+ 0,10
				2,15	+ 0,15
				2,20	+ 0,20
				2,08	+ 0,08
3	64,6	0,0013	2,00	1,80	- 0,20
				1,86	- 0,14
				1,78	- 0,22
				1,82	- 0,18
				1,88	- 0,12
3	80,6	0,0013	2,00	1,97	- 0,03
				1,99	- 0,01
				2,00	0,00
				2,01	+ 0,01
				1,98	- 0,02
				1,99	- 0,01
				2,01	+ 0,01
				1,97	- 0,03
				1,98	- 0,02
				2,01	+ 0,01
3	96,7	0,0013	2,00	2,20	+ 0,20
				2,15	+ 0,15
				2,10	+ 0,10
				2,18	+ 0,18
				2,15	+ 0,15





*Límite superior del intervalo:* 0,0132% peso/volumen.

En la Tabla XIV, se han recolipado los valores obtenidos para cantidades de aluminio (III) de 20,00 mg y tiempos de calentamiento de dos, dos y media y tres horas. Para cada uno de estos tiempos de calentamiento se han tenido en cuenta la obtención de la cantidad de oxina necesaria para hallar valores cuantitativos, es decir, como en los casos anteriores, se ha tomado cantidades de reactivo precipitante de 646,0 mg (que corresponde a dos veces la cantidad teórica), 806,0 mg (que equivale a dos y media veces) y 967,2 mg (tres veces).

Como puede observarse, al igual que en los casos precedentes, los valores mejores se obtienen para cantidades de oxina de dos y media veces la teórica y un tiempo de calentamiento de tres horas.

Con estos valores cuantitativos, se ha calculado la desviación típica, para determinar el error del método.

m	d	d <sup>2</sup>
19,95	0,04	0,0016
20,00	0,01	0,0001
19,96	0,03	0,0009
20,04	0,05	0,0025
20,04	0,05	0,0025
19,96	0,03	0,0009
20,01	0,02	0,0004
19,97	0,02	0,0004
19,99	0,00	0,0000
19,99	0,00	0,0000
	0,25	0,0093

TABLA XIV

Precipitación de cantidades de 20,00 mg de aluminio (III)  
como 8-hidroxiquinoleato de aluminio.

Medio tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$  · pH = 9m8

Tiempo calen. hora	Oxina mg	Al % (p/v)	Al presente mg	Al encontrado mg	Difer. mg
2	646,0	0,0132	20,00	18,86	- 1,14
				18,90	- 1,10
				18,92	- 1,08
				18,88	- 1,12
				18,93	- 1,07
2	806,0	0,0132	20,00	19,20	- 0,80
				19,22	- 0,78
				19,18	- 0,82
				19,25	- 0,75
				19,28	- 0,72
2	967,2	0,0132	20,00	19,50	- 0,50
				19,55	- 0,45
				19,42	- 0,58
				19,40	- 0,60
				19,40	- 0,60
2,5	646,0	0,0132	20,00	19,48	- 0,52
				19,43	- 0,57
				19,50	- 0,50
				19,46	- 0,54
				19,50	- 0,50
2,5	806,0	0,0132	20,00	19,70	- 0,30
				19,63	- 0,37
				19,67	- 0,33
				19,75	- 0,25
				19,70	- 0,30

TABLA XIV (Continuación)

Tiempo calen. hora	Oxina mg	Al % (p/v)	Al presente mg	Al encontrado mg	Difer. mg
2,5	967,2	0,0132	20,00	19,90	- 0,10
				19,85	- 0,15
				19,91	- 0,09
				19,87	- 0,13
				19,85	- 0,15
3	646,0	0,0132	20,00	19,80	- 0,20
				19,84	- 0,26
				19,73	- 0,27
				19,78	- 0,22
				19,82	- 0,18
3	806,0	0,0132	20,00	19,95	- 0,05
				20,00	0,00
				19,96	- 0,04
				20,04	+ 0,04
				20,04	+ 0,04
				19,96	- 0,04
				20,01	+ 0,01
				19,97	- 0,03
				19,99	- 0,01
3	967,2	0,0132	20,00	19,99	- 0,01
				20,22	+ 0,22
				20,30	+ 0,30
				20,28	+ 0,28
				20,32	+ 0,32
				20,25	+ 0,25

$$\bar{m} = 19,99 \quad \bar{d} = \frac{0,25}{10} = 0,02$$

Valores aceptables:  $\bar{m} \pm 4d = 19,99 \pm 0,08$ ; por tanto, son aceptables todos los valores.

La desviación típica será:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{0,0093}{9}} = \pm 0,03$$

Por tanto:

$$m = (19,99 \pm 0,03) \text{ mg}$$

En la Tabla XV se han recopilado, para las condiciones idóneas, los valores medios de los resultados cuantitativos obtenidos incluyendo la desviación típica para cada uno de ellos.

TABLA XV

Recipitación del oxinato de aluminio de una solución de Al (III).  
Recopilación de los datos obtenidos

Tiempo calentamiento hora	Oxina mg	Al % (P/V)	Al presente mg	Al encontrado mg	Diferencia mg	Desviación típica mg
3	80,6	0,0013	2,00	1,99	- 0,01	+ 0,02
3	204,5	0,0033	5,00	4,99	- 0,01	+ 0,02
3	403,0	0,0066	10,00	9,98	- 0,02	+ 0,03
3	806,0	0,0132	20,00	19,99	- 0,01	+ 0,03

## IV.2. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE ALUMINIO (III)

### IV.2.1. JUSTIFICACION DE LA UTILIZACION DE ESTE METODO

Una vez que se ha estudiado la precipitación homogénea del 8-hidroxiquinoleato de aluminio, en medio tampón amoniacoal de pH 9,8; se ha pasado a determinar la cantidad de aluminio (III) que queda en solución (sin precipitar), utilizando la espectrofotometría como técnica auxiliar.

Algunos autores (76), que utilizan la precipitación convencional, demuestran que la obtención de resultados gravimétricamente cuantitativos no es debida sólo a la precipitación del aluminio, sino también a una compensación de los errores que se producen en el proceso. Los errores positivos se atribuyen a la coprecipitación de oxina y los negativos a la pérdida de ella por volatización, antes de que ocurra la precipitación y a la formación de mezclas de especies polinucleares de aluminio.

Aunque en nuestro caso, se ha utilizado la precipitación homogénea, lo que supone una obtención lenta del precipitado y un exceso de reactivo, no influyendo por tanto una posible volatización de pequeñas cantidades de él, sí puede ocurrir una compensación entre el error que supondría una coprecipitación de parte de este exceso de reactivo y la permanencia en solución de algo del aluminio, formando especies polinucleares. Aunque en la Figura 3, se observa que la formación de estas especies polinucleares es

especialmente importante en la región de pH entre 3,7 y 5,6 y nuestra precipitación se ha producido a 9,8, pH muy alejado de la región anterior, también se observa en esta Figura que, la formación de aluminato, en este punto, puede ser importante, razón ésta por la que, aún cuando se han obtenido resultados de aluminio, gravimétricamente cuantitativos, se ha considerado totalmente necesario determinar la cantidad de aluminio que queda en solución.

Para ello se extrae el 8-hidroxiquinoleato de aluminio de las aguas madres con cloroformo y de las medidas espectrofotométricas del extracto amarillo que se produce, se obtiene las cantidades de aluminio que queda en solución.

Este método presenta grandes ventajas, tales como no requerir un control muy cuidadoso del pH y formar un compuesto totalmente estable.

S. Lacroix (79), Gentry y Sherrington (80) y F. Umland (81), han investigado las condiciones óptimas de pH para la completa extracción de aluminio de las soluciones acuosas, como 8-hidroxiquinoleato, con oxina disuelta en cloroformo, deduciéndose que un pH comprendido entre 4,8 y 11,5 es el más conveniente.

Se ha ajustado la solución a pH 9,3 por ser éste, el pH de las soluciones resultantes después de la evaporación.

#### IV.2.2. REACTIVOS, APARATOS Y PREPARACION DE SOLUCIONES

- Sulfato de aluminio y potasio,  $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ , "Merck".
- 8-Hidroxiquinoleína,  $C_9H_7ON$ , "Merck"
- Cloroformo,  $CHCl_3$ , "Merck",  $d = 1,47$  g/cc.
- Amoníaco,  $NH_3$ , "Merck",  $d = 0,91$  g/cc.
- Cloruro amónico,  $ClNH_4$ , "Merck".

- Espectrofotómetro UNICAM SP600.

*Solución para la preparación de patrones de aluminio para la curva de calibrado*

Se toman 10 ml de la solución patrón de aluminio (1 mg de aluminio (III) en 1 ml de solución) y se diluyen a un volumen de 250 ml con agua destilada. Esta solución tendrá una concentración de  $10/250 = 40 \mu\text{g/ml}$ .

Se toman 10 ml de esta solución, es decir 400  $\mu\text{g}$  y se diluyen a 100 ml. La nueva concentración será:  
 $400/100 = 4 \mu\text{g/ml}$ . Esta solución debe prepararse recientemente cada vez que se va a emplear.

*Solución de 8-hidroxiquinoleína en cloroformo al 1%*

Se ha preparado disolviendo 1 g de oxina en cloroformo y diluyendo hasta 100 ml en un matraz aforado.

*Solución tampón de cloruro amónico-amoniaco de pH 9,3*

Se prepara mezclando volúmenes iguales de dos soluciones 1M de amoniaco y de cloruro amónico.

#### IV.2.3. MODO DE OPERAR

##### IV.2.3.1. Preparación de las soluciones patrones

De una solución de aluminio que contiene 4  $\mu\text{g/ml}$ , se toman respectivamente 2, 4, 6, 7, 10 y 15 ml que se transfieren a distintos matraces aforados de 50 ml, se añade a continuación a cada uno de ellos 5 ml de tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$  de pH = 9,3 y se diluyen a 50 ml con agua destilada.



Estas soluciones se transfieren a sendos embudos de decantación de 100 ml de capacidad, se adiciona a cada uno 10 ml de solución al 1% de 8-hidroxiquinoleína en cloroformo. Se agita fuertemente y se deja decantar.

Se recoge la fase clorofórmica inferior y se mide la absorbancia de cada solución.

Simultáneamente se prepara una solución en blanco de la misma manera.

#### IV.2.3.2. Preparación de las soluciones problemas

A la solución obtenida del filtrado y lavado del 8-hidroxiquinoleato de aluminio, se adicionan 5 ml de solución tampón de pH 9,3 y seguidamente se diluye el contenido a 50 ml con agua destilada en un matraz aforado.

Esta solución se transfiere a un embudo de decantación de 100 ml de capacidad, se adiciona 10 ml de la solución al 1% de 8-hidroxiquinoleína en cloroformo, se agita fuertemente y se deja decantar. Se recoge la fase clorofórmica y se mide la absorbancia.

Al mismo tiempo, se prepara una solución, en blanco de la misma manera pero sin contener aluminio, que se utilizará como blanco espectrofotométrico.

Las medidas obtenidas, se comparan en la línea de calibrado en donde están representadas las absorbancias en función de la concentración, y por tanto conocida la absorbancia, se calcula la concentración de aluminio a determinar.

#### IV.2.4. RESULTADOS Y DISCUSION

Una vez que se ha estudiado la precipitación homogénea del 8-hidroxiquinoleato de aluminio, en medio tampón amoniacal de pH 9,8 y comprobar que dicha precipitación ha sido cuantitativa, se ha pasado a determinar la cantidad de aluminio (III) que queda en solución (sin precipitar), utilizando la espectrofotometría como técnica auxiliar.

Para ello se extrae el 8-hidroxiquinoleato de aluminio de las aguas madres con cloroformo y de las medidas espectrofotométricas del extracto amarillo que se produce se obtiene las cantidades de aluminio que queda en solución.

Como el intervalo de pH óptimo para la extracción es de 4,8 a 11,5, se ha ajustado la solución a pH 9,3, por ser éste el pH de las soluciones resultantes después de la volatilización.

##### IV.2.4.1. Espectros de absorción de la oxina y del 8-hidroxiquinoleato de aluminio

Los distintos valores de la longitud de onda de máxima absorción han sido determinados por diferentes autores: Kassner y Ozier (82), hallan que ésta se produce a 398 nm; Keynon y Bewick (83), la obtienen a 390 nm; Gentry (84), a 395 nm y Moeller y Cohen (85), a 390 nm.

Para elegir la longitud de onda más conveniente, se ha procedido a la determinación de la curva espectrofotométrica de la oxina y del oxinato de aluminio en extracto cloroformo, en un intervalo de longitud de onda de 300 a 600 nm, con cubetas de cuarzo de 1 cm de espesor, en un espectrofotómetro UNICAM SP600.

El espectro de absorción de la oxina obtenido en medio cloroformo a pH 9,3, de una solución que contenía

6,20 mg de oxina por litro de cloroformo, barriendo la zona espectral de 200 a 500 nm y frente a blanco espectrofotométrico cloroformo, demostró que, aparecen dos máximos de intensidad a longitudes de onda de 251 y 318 nm.

Para obtener el espectro del oxinato de aluminio, se han preparado seis soluciones patrones de aluminio que contenían respectivamente 8, 16, 24, 32, 40 y 60  $\mu\text{g}$  de aluminio, se ha ajustado a pH 9,3 con tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$  y se ha extraído con 10 ml de oxina en cloroformo del 1%. Simultáneamente, se ha preparado una solución blanco de la misma forma.

El espectro se ha obtenido en un espectrofotómetro Unicam SP600 barriendo la zona espectral desde 300 a 600 nm, con cubetas de cuarzo de 1 cm de espesor.

En el espectro aparecen tres máximos de intensidad a 303, 334 y 390 nm, pero a longitudes de onda mayores que 460 nm, no se nota ninguna absorbancia característica. Considerando que la banda ancha de la oxina está centrada a 318 nm, podría afectar mucho a las bandas a 303 y 334 nm, si pequeñas cantidades de oxina estuvieran presentes en solución con el compuesto de aluminio. Solamente la banda a 390 nm, puede utilizarse con fines analíticos. En la Figura 9, se ha representado la zona espectral entre 300 y 480 nm para la oxina y de 320 a 480 nm para el oxinato de aluminio, pudiéndose observar que la banda a 390 nm del oxinato de aluminio, está libre de interferencias por la oxina, por lo que se ha elegido esta longitud de onda para las medidas posteriores; no siendo necesario efectuar las correcciones debidas a la absorción propia del reactivo en esta zona, debido a su absorbancia despreciable en esta zona.

En la Tabla XVI, se han recopilado los valores de las concentraciones de los patrones de aluminio y las absorbancias medidas, así como la absortividad y la absortividad molar obtenidas.

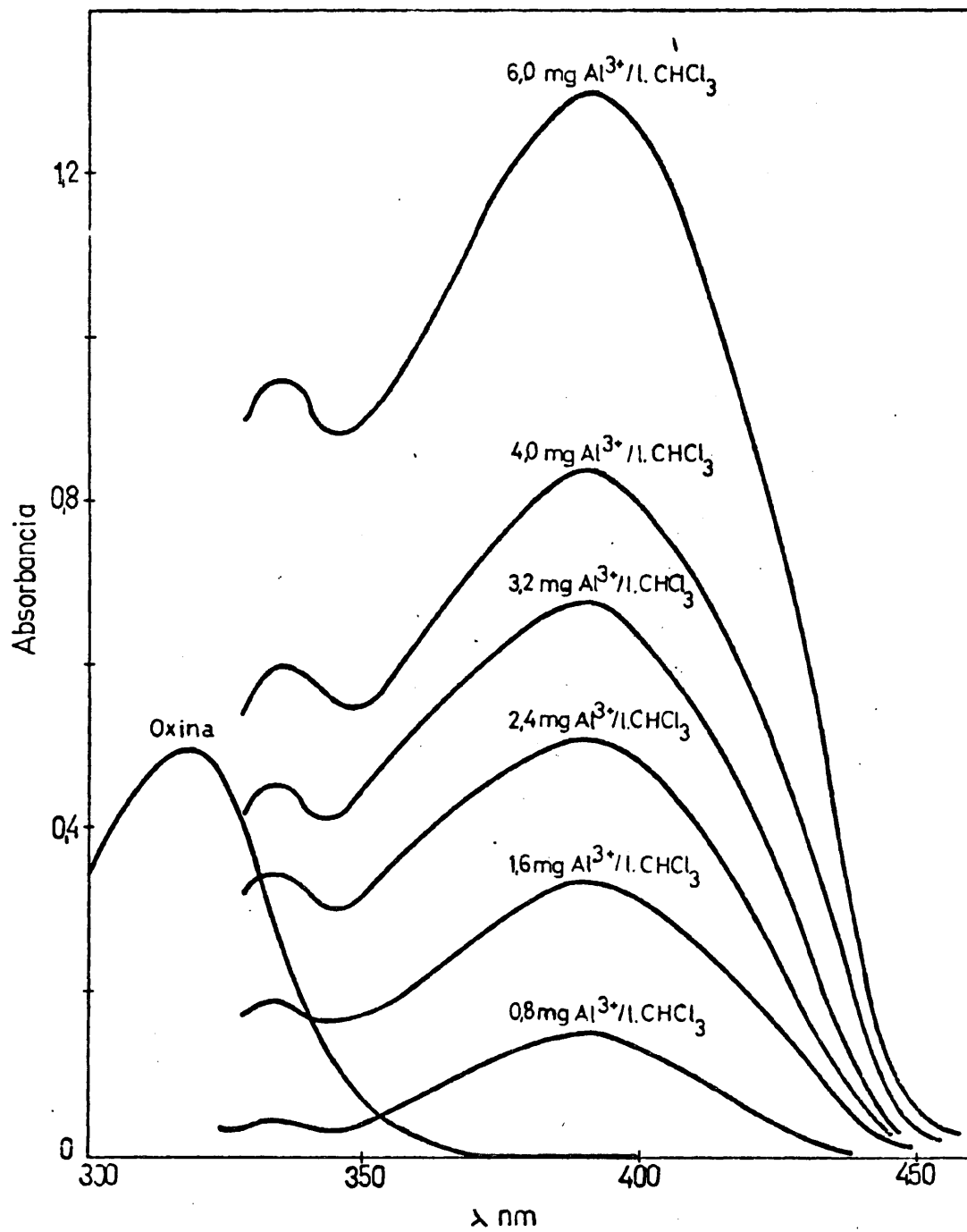


FIG 9.- Espectro de absorción de la oxina y del oxinato de aluminio en cloroformo.

TABLA XVI

pH = 9,3 ;  $\lambda$  = 390 nm ; Cubetas : 1 cm

Patrón	$\frac{\text{gr Al}^{3+}}{\text{lt CHCl}_3}$	Absorbancia	Absortividad	Absort. molar
1	$0,8 \cdot 10^{-3}$	0,150	190	5062
2	$1,6 \cdot 10^{-3}$	0,338	210	5704
3	$2,4 \cdot 10^{-3}$	0,512	210	5760
4	$3,2 \cdot 10^{-3}$	0,680	210	5737
5	$4,0 \cdot 10^{-3}$	0,840	210	5670
6	$6,0 \cdot 10^{-3}$	1,300	210	5850

$$a = 208 \text{ lt gr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

$$a_m = 5630 \text{ lt mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$$

El coeficiente de absorción o absortividad tiene el valor medio de  $208 \text{ lt gr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , cuando la concentración se expresa en g de aluminio por lt y el espesor de la cubeta es de 1 cm. El coeficiente de extinción molar o absortividad molar medio calculado es  $5,63 \cdot 10^3 \text{ lt mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , donde la absortividad equivalente media es  $1,88 \cdot 10^3 \text{ lt eq}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

La sensibilidad viene dada por:  $S = b \cdot c/A = 1/a$ , expresada en  $\mu\text{gr} \cdot \text{cm}^{-2}$ , como  $a = 2,08 \cdot 10^2 \text{ lt gr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , por un sencillo cambio de unidades se obtiene:

$$S = 4,81 \mu\text{gr} \cdot \text{cm}^{-2}$$

#### IV.2.4.2. Curva de calibrado

Después de determinar la longitud de onda a la cual deben de realizarse las medidas, en el caso del 8-hidroxiquinoleato de aluminio a 390 nm, se ha trazado la curva de calibrado con las absorbancias obtenidas experimentalmente para cada uno de los patrones, a esta longitud de onda.

Entre los diferentes modos de representación, se ha elegido el de absorbancia frente a concentración en  $\mu\text{gr}$  de aluminio (III) en 10 ml de fase orgánica, ya que resulta mucho más cómodo para medidas posteriores, en determinaciones de muestras desconocidas.

En la Tabla XVII, se encuentran los datos que han servido de base para el trazado de la curva de calibrado.

TABLA XVII

pH = 9,3 ;  $\lambda$  = 390 nm ; Cubetas = 1 cm

Patrón	$\mu\text{gr Al}^{3+}$	Volumen fase orgánica ml	Absorbancia
1	8	10	0,150
2	16	10	0,338
3	24	10	0,512
4	32	10	0,680
5	40	10	0,840
6	60	10	1,300

En la Figura 10, se han representado estos datos.

Del examen de la Tabla XVII y de la Figura 10, se ve que la gráfica de absorbancias frente a  $\mu\text{gr}$  de alumi

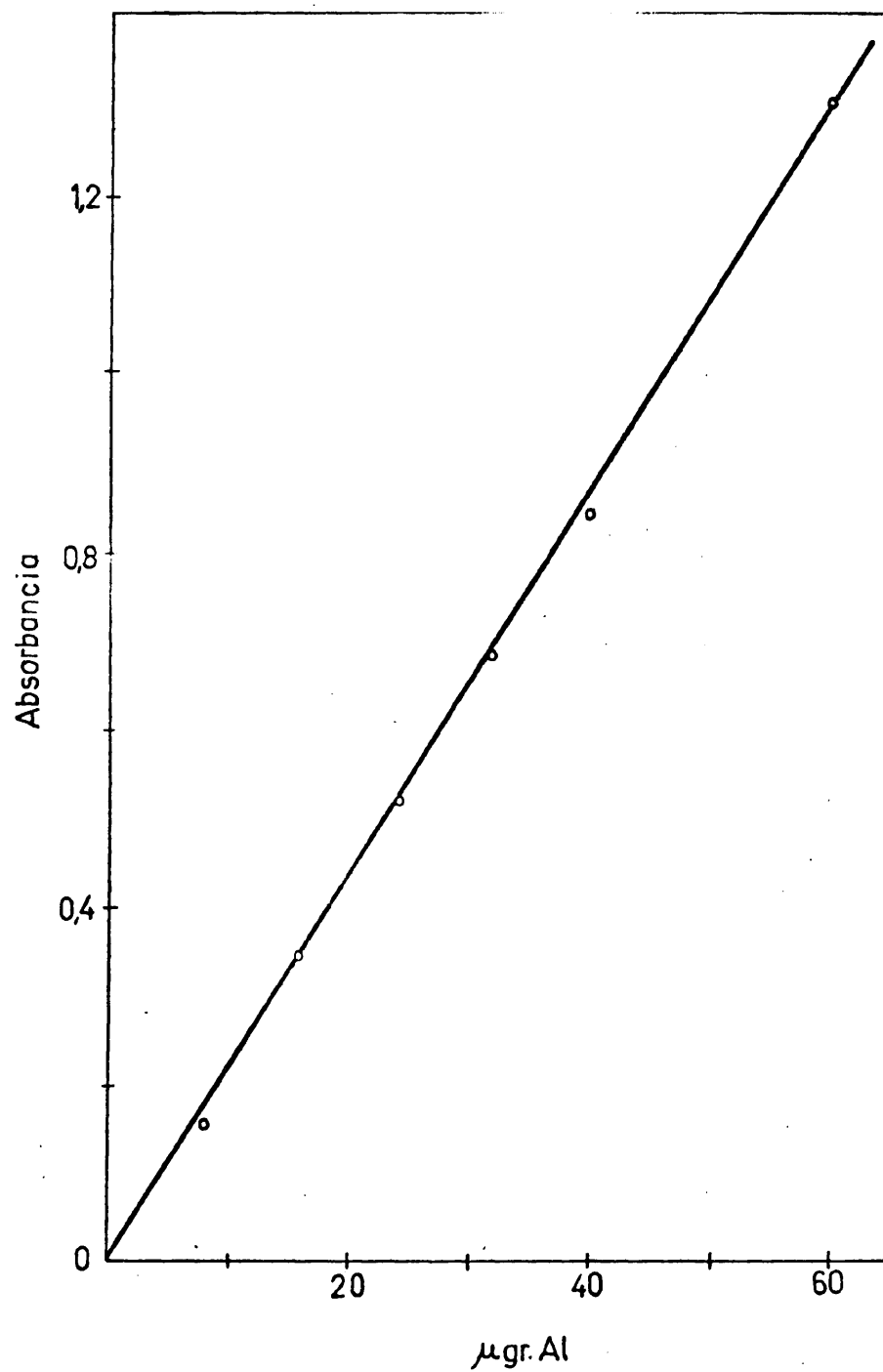


FIG 10.-Curva de calibrado para el oxinato de aluminio

nio, pasa por el origen de coordenadas y es una línea recta en el intervalo de 8 a 60  $\mu$ gr.

En este intervalo se cumple la ley de Lambert-Beer.

#### IV.2.4.3. Obtención de resultados

Las soluciones obtenidas del filtrado y lavado de los precipitados procedentes de las diferentes cantidades de aluminio (III), se someten a la técnica descrita anteriormente, midiéndose, seguidamente, la absorbancia de los extractos clorofórmicos, a una longitud de onda de 390 nm, para estas medidas se ha utilizado un espectrofotómetro Unicam SP600.

Una vez terminada ésta, por comparación con la curva de calibrado, se puede calcular la cantidad de aluminio que ha permanecido en la solución, sin precipitar.

En la Tabla XVIII, se presentan los valores de las absorbancias obtenidas, así como las cantidades de aluminio correspondientes, en el intervalo de concentraciones anteriormente estudiado, y para el que se obtienen los valores gravimétricos cuantitativos.

Como puede observarse, la cantidad de aluminio que queda en solución es muy pequeña, ya que aunque a primera vista puede observarse valores muy distintos de absorbancia, ésta gran diferencia se corresponde a pequeñas variaciones, del orden de centésimas de mgr, de aluminio en solución.



TABLA XVIII

Aluminio en solución en el intervalo de concentraciones  
gravimétricamente cuantitativas

pH = 9,3 ; Longitud de onda = 390 nm

Cantidad inicial de aluminio en mg	Absorbancia	Aluminio en solución mg
2,00	0,590	0,03
2,00	0,330	0,01
2,00	0,100	0,00
2,00	0,030	0,00
2,00	0,550	0,02
2,00	0,040	0,00
2,00	0,030	0,00
2,00	0,700	0,03
2,00	0,400	0,02
2,00	0,020	0,00
5,00	0,240	0,01
5,00	0,020	0,00
5,00	0,100	0,00
5,00	0,450	0,02
5,00	0,030	0,00
5,00	0,220	0,01
5,00	0,550	0,02
5,00	0,050	0,00
5,00	0,000	0,00
5,00	0,400	0,02

TABLA XVIII (Continuación)

Cantidad inicial de aluminio en mg	Absorbancia	Aluminio en solución mg
10,00	0,640	0,03
10,00	1,000	0,04
10,00	0,300	0,01
10,00	0,030	0,00
10,00	0,680	0,03
10,00	0,000	0,00
10,00	0,020	0,00
10,00	0,450	0,02
10,00	0,030	0,00
10,00	0,860	0,04
20,00	1,100	0,05
20,00	0,060	0,00
20,00	0,860	0,04
20,00	0,000	0,00
20,00	0,000	0,00
20,00	0,880	0,04
20,00	0,020	0,00
20,00	0,680	0,03
20,00	0,250	0,01
20,00	0,240	0,01

#### IV.3. ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS DETERMINACIONES GRAVIMETRICAS Y ESPECTROFOTOMETRICAS

Los resultados experimentales obtenidos en las de terminaciones gravimétricas y espectrofotométricas se reu-  
nen para obtener una visión de conjunto de lo que ambos mé-  
todos han aportado al estudio.

En la Tabla XIX se representan los resultados con  
juntos de ambas determinaciones en el intervalo de concen-  
traciones y en las condiciones de trabajo para las que se  
obtienen valores gravimétricos cuantitativos.

Como puede observarse, los resultados totales son  
francamente buenos, en tanto que las diferencias del alumi-  
nio presente y del aluminio encontrado experimentalmente,  
son prácticamente nulas.

Asímismo en la Tabla XX, se han recopilado todos  
los resultados medios, obtenidos experimentalmente, con la  
finalidad de dar una idea de conjunto de la totalidad de  
los datos hallados.

TABLA XIX

Determinaciones gravimétricas y espectrofotométricas de aluminio (III), en el intervalo de concentraciones gravimétricamente cuantitativo

Al presente mg	Al gravim. mg	Al espectrof. mg	Al total encon. mg	Difer. mg
2,00	1,97	0,03	2,00	0,00
2,00	1,99	0,01	2,00	0,00
2,00	2,00	0,00	2,00	0,00
2,00	2,01	0,00	2,01	+ 0,01
2,00	1,98	0,02	2,00	0,00
2,00	1,99	0,00	1,99	- 0,01
2,00	2,01	0,00	2,01	+ 0,01
2,00	1,97	0,03	2,00	0,00
2,00	1,98	0,02	2,00	0,00
2,00	2,01	0,00	2,01	+ 0,01
5,00	4,99	0,01	5,00	0,00
5,00	5,02	0,00	5,02	+ 0,02
5,00	5,00	0,00	5,00	0,00
5,00	4,98	0,02	5,00	0,00
5,00	5,01	0,00	5,01	+ 0,01
5,00	4,99	0,01	5,00	0,00
5,00	4,97	0,02	4,99	- 0,01
5,00	5,00	0,00	5,00	0,00
5,00	5,02	0,00	5,02	+ 0,02
5,00	4,98	0,02	5,00	0,00

TABLA XIX (Continuación)

Al presente mg	Al gravim. mg	Al espectrof. mg	Al total encon. mg	Difer. mg
10,00	9,97	0,03	10,00	0,00
10,00	9,95	0,04	9,99	- 0,01
10,00	9,99	0,01	10,00	0,00
10,00	10,00	0,00	10,00	0,00
10,00	9,97	0,03	10,00	0,00
10,00	10,03	0,00	10,00	+ 0,03
10,00	10,01	0,00	10,01	+ 0,01
10,00	9,98	0,02	10,00	0,00
10,00	10,01	0,00	10,01	+ 0,01
10,00	9,96	0,04	10,00	0,00
20,00	19,95	0,05	20,00	0,00
20,00	20,00	0,00	20,00	0,00
20,00	19,96	0,04	20,00	0,00
20,00	20,04	0,00	20,04	+ 0,04
20,00	20,04	0,00	20,04	+ 0,04
20,00	19,96	0,04	20,00	0,00
20,00	20,01	0,00	20,01	+ 0,01
20,00	19,97	0,04	20,00	0,00
20,00	19,99	0,01	20,00	0,00
20,00	19,99	0,01	20,00	0,00

TABLA XX

Determinaciones gravimétricas y espectrofotométricas medias de aluminio (III) a pH = 9,8.  
Recopilación de los datos obtenidos

Al presente mg	Al gravimétrico mg	Al espectrofotométrico mg	Al total encontrado mg	Diferencia mg
2,00	1,99	0,01	2,00	0,00
5,00	4,99	0,01	5,00	0,00
10,00	9,98	0,02	10,00	0,00
20,00	19,99	0,02	20,01	+ 0,01

#### IV.4. DETERMINACION GRAVIMETRICA Y ESPECTROFOTOMETRICA DE ALUMINIO COMO 8-HIDROXIQUINOLEATO EN MEDIO BASICO pH = 10,8

Según la Figura 2, la solubilidad del oxinato de aluminio se mantiene constante a partir de pH aproximadamente 9,5, sin embargo por la Figura 3, se aprecia que la especie aluminato es la predominante a pH superior a 10,6. Es por esta razón, por lo que ha parecido interesante hacer un estudio de la precipitación del oxinato de aluminio a pH más básico (10,8), en las condiciones óptimas de trabajo obtenidas en el caso anterior, intentando demostrar, en estas condiciones, si el método es cuantitativo o no.

##### IV.4.1. MODO DE OPERAR

Se sigue un camino semejante al caso anterior, esto es, se transfieren partes alicuotas de diferentes volúmenes de la solución de aluminio (III) tipo, a vasos de precipitado de 250 ml. Se añade a continuación y de forma sucesiva, 60 ml de acetona, 30 ml de agua destilada, solución de 8-hidroxiquinoleína en acetona en una cantidad de dos y media veces la cantidad teórica y 20 ml de tampón de  $\text{ClNH}_4$ - $\text{NH}_3$  de pH = 10,8. Se comprueba que la solución está a este pH en un pH-metro. La solución resultante se calienta en baño de agua a ebullición, hasta la volatilización de la acetona y precipitación total del 8-hidroxiquinoleato. Una vez terminado dicho periodo, se retiran los vasos del baño, se dejan enfriar y se filtra la solución en crisol de placa

filtrante del n° 4. Los precipitados se lavan varias veces con agua destilada que contenga gotas de tampón. A continuación, los precipitados se secan en estufa a 135°C durante tres horas y se pesan como 8-hidroxiquinoleato de aluminio, utilizando el mismo factor de conversión,  $f = 0,5877$ .

Con las soluciones de filtrado se realiza un estudio espectrofotométrico, también semejante al caso anterior, utilizando la técnica descrita en el apartado IV.2.3. Las medidas de absorbancia obtenidas, se llevan a la línea de calibrado pudiéndose así determinar el aluminio que queda en solución. Las medidas de absorbancia se han realizado en las mismas condiciones de trabajo, esto es, a 390 nm y a un pH = 9,3, pudiendo utilizar, por tanto, la misma línea de calibrado.

#### IV.4.2. RESULTADOS Y DISCUSION

Se ha realizado el estudio tomando distintos volúmenes de solución tipo de aluminio que contenían 2,00, 5,00, 10,00 y 20,00 mg de dicho catión y se ha operado de la forma descrita anteriormente y en las condiciones de trabajo óptimas obtenidas para el estudio realizado a pH 9,8; esto es utilizando una cantidad de reactivo de dos y media veces la teórica, un tiempo de calentamiento de tres horas y un tiempo de secado del precipitado, también de tres horas. Los resultados están recogidos en la Tabla XXI.

*Límite inferior del intervalo:* 0,0013% peso/volumen.

Como puede observarse en la Tabla XXI, los resultados gravimétricos que se obtienen para 2,00 mg de aluminio inicial, difieren mucho de este valor, manteniéndose siempre muy por defecto. Determinado el aluminio, que queda en solución, por espectrofotometría, puede apreciarse que sumando al gravimétrico, se obtienen resultados que coinci-



den con el inicial.

*Límite superior del intervalo:* 0,0132% peso/volumen.

Para 20,00 mg de aluminio inicial, puede apreciarse en la misma Tabla XXI, que los valores obtenidos espectrofotométricamente para el aluminio en solución son muy elevados. Por esta razón no se han representado los valores obtenidos gravimétricamente puesto que los anteriores resultados indican la no cuantitatividad de la precipitación.

En resumen, como se ha supuesto en el estudio teórico, la precipitación está lejos de ser cuantitativa, encontrándose el aluminio siempre por defecto.

El aluminio que queda en solución disminuye progresivamente según aumenta la cantidad del mismo, desde los 2,00 mg hasta alcanzar un valor mínimo para los 10,00 mg. De nuevo para cantidades mayores, hasta el límite superior del intervalo superior, vuelve a crecer la cantidad de este ión en solución, como fácilmente se puede observar en la Tabla XXI.

Asímismo, en la Tabla XXII, se han recopilado todos los resultados medios, obtenidos experimentalmente, con la finalidad de dar una idea de conjunto de la totalidad de los datos hallados.

TABLA XXI

Determinaciones gravimétricas y espectrofotométricas de  
aluminio (III), a pH = 10,8

Al presente mg	Al gravim. mg	Al espectrof. mg	Al total encon. mg	Difer. mg
2,00	1,60	0,40	2,00	0,00
2,00	1,60	0,30	1,90	- 0,10
2,00	1,70	0,30	2,00	0,00
2,00	1,68	0,34	2,02	+ 0,02
2,00	1,61	0,40	2,01	+ 0,01
2,00	1,70	0,30	2,00	0,00
5,00	4,91	0,20	5,11	+ 0,11
5,00	4,90	0,20	5,10	+ 0,10
5,00	4,90	0,20	5,10	+ 0,10
5,00	4,80	0,20	5,00	0,00
5,00	4,72	0,40	5,12	+ 0,12
5,00	4,91	0,20	5,11	+ 0,11
10,00	9,80	0,20	10,00	0,00
10,00	9,92	0,20	10,12	+ 0,12
10,00	9,90	0,10	10,00	0,00
10,00	9,93	0,10	10,03	+ 0,03
10,00	10,00	0,10	10,10	+ 0,10
10,00	9,90	0,20	10,10	+ 0,10
20,00	---	0,40	---	---
20,00	---	0,30	---	---
20,00	---	0,30	---	---
20,00	---	0,30	---	---
20,00	---	0,40	---	---
20,00	---	0,40	---	---

TABLA XXII

Determinaciones gravimétricas y espectrofotométricas medias de aluminio (III) a pH = 10,8  
Recopilación de los datos obtenidos

Al presente mg	Al gravimétrico mg	Al espectrofotométrico mg	Al total encontrado mg	Diferencia mg
2,00	1,65	0,34	1,99	- 0,01
5,00	4,85	0,23	4,08	+ 0,08
10,00	9,90	0,15	10,05	+ 0,05
20,00	-----	0,35	----	----

**V. LA PRECIPITACION DE GALIO (III) CON  
LA 8-HIDROXIQUINOLEINA**



## V.1. DETERMINACION GRAVIMETRICA DEL GALIO COMO 8-HIDROXIQUINOLEATO EN MEDIO BASICO, pH = 9,8

### V.1.1. JUSTIFICACION DE LAS CONDICIONES INICIALES

A partir del estudio teórico de solubilidades, se puede obtener, como en el caso del aluminio, el pH inicial de trabajo para la precipitación del oxinato de galio. Ahora bien, según este estudio, la solubilidad teórica del compuesto es muy pequeña en un intervalo de pH entre 7 y 14. Por otro lado, la presencia mayoritaria de la especie galato,  $\text{GaO}_3^{3-}$ , puede ser la causa por la cual la precipitación no sea cuantitativa a pH superior a 11,6.

En este capítulo, se estudia la precipitación de oxinato de galio, utilizando el cambio de disolvente, y se elige como pH de trabajo, 9,8, al igual que en el caso del aluminio, para evitar la formación del  $\text{GaO}_3^{3-}$ , que como ya se ha dicho, puede ser la razón de obtener valores no cuantitativos.

### V.1.2. REACTIVOS Y PREPARACION DE SOLUCIONES

- Galio metal, Ga, BDH. England.
- 8-Hidroxiquinoleína,  $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON}$ , "Merck".
- Acetona,  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , "Merck",  $d = 0,79 \text{ g/cc}$ .
- Amoniaco,  $\text{NH}_3$ , "Merck",  $d = 0,91 \text{ g/cc}$ .
- Cloruro amónico,  $\text{ClNH}_4$ , "Merck".

- EDTA, "Merck".
- Sulfato de zinc,  $\text{SO}_4\text{Zn}$ , "Merck".
- Carbonato cálcico,  $\text{CO}_3\text{Ca}$ , "Merck".
- Naranja de xilenol.

*Solución patrón de galio (III)*

Se pesa una cantidad exacta de galio metal y se transfiere a un vaso de precipitado. Se añade 20 ml de ácido perclórico y se calienta hasta la total disolución del galio y el desprendimiento abundante de humos de perclórico. Se enfría y se diluye a un litro en un matraz aforado y contrastado. Esta solución contiene 1,06 mg de galio por ml de disolución.

Esta solución se ha valorado con EDTA 0,0100 M,  $f = 0,9750$  sulfato de zinc,  $\text{SO}_4\text{Zn}$ , 0,0100 M a  $\text{pH} = 5,5$  y con naranja de Xilenol como indicador, encontrando que:

10,00 ml de solución  $\leftrightarrow$   $(10,61 \pm 0,03)$  mg de  $\text{Ga}^{3+}$

*Solución de 8-hidroxiquinoleína en acetona*

Se ha preparado disolviendo 10 g de 8-hidroxiquinoleína "Merck" en 90 ml de acetona.

*Solución tampón de cloruro amónico-amoniaco de pH 9,8*

Se ha preparado disolviendo 70 g de cloruro amónico en 570 ml de amoniaco concentrado y luego diluyendo a 1 lt con agua destilada.

### V.1.3. MODO DE OPERAR

Se transfieren partes alicuotas de diferentes volúmenes de solución tipo, a vasos de precipitado de 250 ml. Se añaden a continuación y de forma sucesiva, 60 ml de acetona, 30 ml de agua destilada, solución de 8-hidroxiquinoleína, en acetona, en cantidad suficiente para la precipitación cuantitativa, dos gotas de amoníaco concentrado (para elevar el pH) y 20 ml de tampón de  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$  de pH 9,8. Se comprueba que la solución está a este pH en un pHmetro. La solución resultante se calienta en baño de agua a ebullición, hasta la volatilización de la acetona y precipitación total del 8-hidroxiquinoleato. Una vez terminado dicho período, se retiran los vasos del baño, se dejan enfriar y por último, se filtra la solución en crisol de placa filtrante del n° 4. Los precipitados se lavan varias veces con agua destilada que contenga gotas de tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ . A continuación, los precipitados se secan en una estufa a  $135^\circ\text{C}$  durante tres horas. El precipitado seco, se pesa como 8-hidroxiquinoleato de galio, utilizando como factor de conversión, el siguiente:

$$\frac{\text{Ga}}{\text{Ga}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3} = 0,13883$$

Las soluciones procedentes del filtrado, se recogen para posteriores estudios espectrofotométricos.

### V.1.4. RESULTADOS Y DISCUSION

En el estudio de la precipitación homogénea del 8-hidroxiquinoleato de galio, en medio básico, por cambio de disolvente orgánico, también, el primer problema que se ha encontrado, ha sido elegir las condiciones más idóneas para la precipitación.



De todos los disolventes orgánicos miscibles en el agua que se utilizan en los métodos de cambio de disolvente, al igual que en el caso de la precipitación del aluminio, se ha elegido la acetona, debido a su propiedad de ser un buen disolvente de los 8-hidroxiquinoleatos y a su bajo punto de ebullición (56,5°C), condición imprescindible para que exista la volatilización.

Elegido el disolvente adecuado, es imprescindible fijar el pH más idóneo para la precipitación cuantitativa. Por un estudio de la solubilidad, se ha obtenido que el 8-hidroxiquinoleato de galio es más insoluble en medio básico que en medio ácido, por lo que se ha fijado un pH dentro de la zona básica, ya que en esta zona, la concentración de oxinato es mayor que en la zona ácida, aunque esto influirá poco en la velocidad de formación del cristal, ya que ésta depende principalmente de las condiciones de trabajo.

En este caso y de modo semejante al 8-hidroxiquinoleato de aluminio, se ha ajustado el pH a 9,8 con un tampón de  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , ya que a pH inferiores la solubilidad de los 8-hidroxiquinoleatos aumenta, Figura 4, y a pH superiores la solubilidad se mantiene constante. Además, la formación de hidróxido de galio a este pH, no debe influir debido a la gran estabilidad del complejo 8-hidroxiquinoleato-galio en medio acuoso-cetónico.

El paso siguiente es estudiar las condiciones de trabajo: temperatura y tiempo de calentamiento y cantidad necesaria del reactivo 8-hidroxiquinoleína para la obtención de valores satisfactorios.

*Temperatura.* Se ha tomado la temperatura de 80°C, por las mismas razones que en el estudio del aluminio.

*Tiempo.* Para seguir un camino semejante al del 8-hidroxiquinoleato de aluminio, se ha elegido inicialmente

un tiempo de calentamiento de una hora 30 minutos, ya que en la bibliografía, no se encuentran trabajos semejantes para el galio.

*Cantidad de 8-hidroxiquinoleína.* Se ha comenzado el estudio tomando un volumen de solución tipo de galio que contiene 10,61 mg de dicho catión. Se añade a continuación los demás reactivos y un exceso de la cantidad teórica de oxina, necesaria para la precipitación cuantitativa. Después de la adición de los demás reactivos, la concentración relativa del ión galio es de 0,0071% peso/volumen.

Después de una hora 30 minutos de calentamiento, se filtra, se lava y se seca el precipitado, los valores obtenidos en estas condiciones están lejos de ser cuantitativos como se observa en la Tabla XXIII, para cantidades de oxina de 131,5 mg. Se aumenta, entonces, la cantidad de oxina a dos veces y media la teórica, 164,4 mg, encontrando que los valores obtenidos son mejores que los anteriores pero no totalmente cuantitativos. Lo mismo ocurre para valores de tres veces la cantidad teórica de oxina, 197,3 mg, siempre para tiempos de calentamiento de 1 hora 30 minutos.

A la vista de estos resultados, se ha aumentado el tiempo de calentamiento a dos horas. Las demás variables (temperatura y cantidad de oxina) se han mantenido fijas, es decir, con los mismos valores del caso anterior.

Los valores hallados para este tiempo de calentamiento aparecen reflejados en la Tabla XXIV, en la que puede observarse que para cantidades mayores de oxina los errores disminuyen sensiblemente.

Teniendo en cuenta que estos resultados son por defecto, se ha aumentado el tiempo de calentamiento hasta dos horas y media. Para valores de oxina de dos veces la cantidad teórica, los valores hallados no son cuantitativos

TABLA XXIII

Precipitación del 8-hidroxiquinoleato de galio de una  
solución de galio (III). Medio tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , pH = 9,8  
Tiempo de calentamiento: 1 hora, 30 min.

OXINA mg	Ga % (p/v)	Ga Presente mg	Ga encontrado mg	Diferencia mg
131,5	0,0071	10,61	7,62	- 2,99
			7,35	- 3,25
			7,53	- 3,08
			7,46	- 3,15
			7,65	- 2,96
164,4	0,0071	10,61	9,84	- 0,77
			9,78	- 0,83
			9,80	- 0,81
			9,82	- 0,79
			9,80	- 0,81
197,3	0,0071	10,61	9,98	- 0,63
			10,06	- 0,55
			10,02	- 0,59
			10,12	- 0,49
			9,99	- 0,62

TABLA XXIV

Precipitación del 8-hidroxiquinoleato de galio de una  
solución de galio (III). Medio tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , pH = 9,8  
Tiempo de calentamiento: 2 horas

OXINA mg	Ga % (p/v)	Ga presente mg	Ga encontrado mg	Diferencia mg
131,5	0,0071	10,61	8,02	- 2,59
			7,96	- 2,65
			7,89	- 2,72
			8,10	- 2,51
			8,00	- 2,61
164,4	0,0071	10,61	10,00	- 0,61
			9,98	- 0,63
			10,06	- 0,55
			10,05	- 0,56
			10,10	- 0,51
197,3	0,0071	10,61	10,36	- 0,25
			10,42	- 0,19
			10,39	- 0,22
			10,45	- 0,16
			10,45	- 0,16

TABLA XXV

Precipitación del 8-hidroxiquinoleato de galio de una solución de galio (III). Medio tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , pH = 9,8  
Tiempo de calentamiento: 2 horas 30 min.

OXINA mg	Ga % (p/v)	Ga presente mg	Ga encontrado mg	Diferencia mg
131,5	0,0071	10,61	8,86	- 1,75
			9,02	- 1,59
			8,95	- 1,66
			8,99	- 1,62
			9,00	- 1,61
164,4	0,0071	10,61	10,50	- 0,11
			10,48	- 0,13
			10,53	- 0,08
			10,49	- 0,12
			10,50	- 0,11
197,3	0,0071	10,61	10,72	+ 0,11
			10,65	+ 0,04
			10,70	+ 0,09
			10,70	+ 0,09
			10,75	+ 0,14

por lo cual se ha de aumentar la cantidad de oxina hasta dos y media la teórica, en estas condiciones los valores de galio hallados son cuantitativos pero todos por defecto.

Si se aumenta la cantidad de oxina hasta tres veces la cantidad teórica, los valores que se encuentran dan errores todos por exceso. En la Tabla XXV se han recopilado todos los resultados obtenidos para un tiempo de calentamiento de dos y media horas y cantidades de oxina de 131,5 mg (2 veces la teórica), 164,4 mg (dos y media veces la teórica) y 197,3 mg (tres veces la teórica).

Por último, se ha aumentado el tiempo de calentamiento a tres horas, para las tres cantidades de oxina consideradas anteriormente. Como puede verse en la Tabla XXVI, para una cantidad de dos veces la teórica, los resultados siguen siendo por defecto, todos los resultados dan por exceso. Asimismo puede observarse que, para una cantidad de oxina de dos y media la teórica los valores obtenidos son cuantitativos, encontrando unos por exceso y otros por defecto.

De estos valores cuantitativos, se ha calculado la desviación típica para determinar el error del método.

m	d	d <sup>2</sup>
10,63	0,03	0,0009
10,58	0,02	0,0009
10,55	0,05	0,0025
10,58	0,02	0,0004
10,64	0,04	0,0016
10,66	0,06	0,0036
10,54	0,06	0,0036
10,60	0,00	0,0000
10,63	0,03	0,0009
10,60	0,00	0,0000
	0,31	0,0139

TABLA XVI

Precipitación del 8-hidroxiquinoleato de galio de una  
solución de galio (III). Medio tampón:  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , pH = 9,8  
Tiempo de calentamiento: 3 horas

OXINA mg	Ga % (p/v)	Ga presente mg	Ga encontrado mg	Diferencia mg
131,5	0,0071	10,61	10,08	- 0,53
			10,12	- 0,49
			9,98	- 0,63
			9,99	- 0,62
			10,15	- 0,46
164,4	0,0071	10,61	10,63	+ 0,02
			10,58	- 0,03
			10,55	- 0,06
			10,58	- 0,03
			10,64	+ 0,03
			10,66	+ 0,05
			10,54	- 0,07
			10,60	- 0,01
			10,63	+ 0,02
197,3	0,0071	10,61	10,60	- 0,01
			10,79	+ 0,18
			10,83	+ 0,22
			10,80	+ 0,19
			10,85	+ 0,24
			10,86	+ 0,25

$$\bar{m} = 10,60 \quad \bar{d} = \frac{0,31}{10} = 0,03$$

Valores aceptables:  $\bar{m} \pm 4d = 10,60 \pm 0,12$ ; por tanto son aceptables todos los valores.

La desviación típica será:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{0,0139}{9}} = \pm 0,04$$

Luego:

$$m = (10,60 \pm 0,04) \text{ mg de Ga}^{3+}$$

Una vez que se ha determinado la cantidad de 8-hidroxiquinoleína necesaria para la precipitación cuantitativa del 8-hidroxiquinoleato de galio a partir de una solución de galio (III) que contiene 10,61 mg de este catión, en las condiciones de tres horas de calentamiento y a un pH de 9,8, se ha continuado estudiando, la precipitación de galio a concentraciones inferiores y superiores a la estudiada.

Se ha continuado el estudio, viendo si esta cantidad de oxina (dos y media veces la teórica) es válida para la precipitación en un intervalo de cantidades de galio de 2,12 - 21,22 mg y concentraciones relativas desde (0,0014 a 0,0141) % peso/volumen, fijando las demás condiciones, excepto el tiempo de calentamiento.

*Límite inferior del intervalo:* 0,0014 % peso/volumen.

En la Tabla XXVII se ha recopilado los valores obtenidos para cantidades de galio (III) de 2,12 mg y tiempos de calentamiento de dos, dos y media y tres horas. Para ca-



TABLA XXVII

Precipitación de cantidades de 2,12 mg de galio (III),  
como 8-hidroxiquinoleato de galio  
Medio tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , pH = 9,8

Tiempo calen. hora	Oxina mg	Ga % (p/ v)	Ga presente mg	Ga encontrado mg	Difer. mg
2	26,30	0,0014	2,12	0,92	- 1,20
				0,95	- 1,17
				0,98	- 1,14
				0,96	- 1,16
				0,98	- 1,14
2	32,87	0,0014	2,12	1,16	- 0,96
				1,18	- 0,94
				1,16	- 0,96
				1,14	- 0,98
				1,13	- 0,99
2	39,45	0,0014	2,12	1,43	- 0,69
				1,42	- 0,70
				1,45	- 0,67
				1,42	- 0,70
				1,44	- 0,68
2,5	26,30	0,0014	2,12	1,52	- 0,60
				1,54	- 0,58
				1,53	- 0,59
				1,56	- 0,56
				1,53	- 0,59
2,5	32,87	0,0014	2,12	1,93	- 0,19
				1,90	- 0,22
				1,91	- 0,21
				1,92	- 0,20
				1,92	- 0,20

TABLA XXVII (Continuación)

Tiempo calor. h	Oxina mg	Ga % (p/v)	Ga presente mg	Ga encontrado mg	Difer. mg
2,5	39,45	0,0014	2,12	2,18	+ 0,06
				2,20	+ 0,08
				2,22	+ 0,10
				2,21	+ 0,09
				2,20	+ 0,08
3	26,30	0,0014	2,12	1,82	- 0,30
				1,85	- 0,27
				1,83	- 0,29
				1,85	- 0,27
				1,88	- 0,24
3	32,87	0,0014	2,12	2,15	+ 0,03
				2,10	- 0,02
				2,16	+ 0,04
				2,09	- 0,03
				2,12	0,00
				2,11	- 0,01
				2,16	+ 0,04
				2,16	+ 0,04
				2,10	- 0,02
3	39,45	0,0014	2,12	2,13	+ 0,01
				2,26	+ 0,14
				2,31	+ 0,19
				2,26	+ 0,14
				2,28	+ 0,16
				2,30	+ 0,18

da uno de estos tiempos de calentamiento se ha tenido en cuenta la obtención de la cantidad de oxina necesaria para hallar los valores cuantitativos, es decir, como en el caso anterior se ha tomado cantidades de reactivo precipitante de 26,30 mg (que equivale a dos veces la cantidad teórica), 32,87 mg (que equivale a dos y media veces) y 39,45 mg (tres veces).

Se puede observar, en esta Tabla que, los valores mejores se obtienen para cantidades de oxina de dos y media veces la teórica y un tiempo de calentamiento de tres horas.

Con los valores cuantitativos, se ha calculado la desviación típica, para determinar el error del método.

m	d	d <sup>2</sup>
2,15	0,02	0,0004
2,10	0,03	0,0009
2,16	0,03	0,0009
2,09	0,04	0,0016
2,12	0,01	0,0001
2,11	0,02	0,0004
2,16	0,03	0,0009
2,10	0,03	0,0009
2,13	0,00	0,0000
	<u>0,24</u>	<u>0,0060</u>

$$\bar{m} = 2,13 \quad \bar{d} = \frac{0,24}{10} = 0,02$$

Valores aceptables:  $\bar{m} \pm 4d = 2,13 \pm 0,08$ , por tanto son aceptables todos los valores.

La desviación típica será:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{0,0060}{9}} = \pm 0,03$$

Luego:

$$m = (2,13 \pm 0,03) \text{ mg}$$

*Límite superior del intervalo:* 0,0140 % peso/volumen.

En la Tabla XXVIII, se han recopilado los valores obtenidos para cantidades de galio (III) de 21,22 mg y tiempos de calentamiento de dos, dos y media y tres horas. Para cada uno de estos tiempos de calentamiento se ha tenido en cuenta la obtención de la cantidad de oxina necesaria para hallar valores cuantitativos, es decir, como en los casos anteriores, se ha tomado cantidades de reactivo precipitante de 263,0 mg (que corresponde a dos veces la cantidad teórica), 328,7 mg (que equivale a dos y media veces) y 394,5 mg (tres veces).

Como puede observarse, al igual que en los casos precedentes, los valores mejores se obtienen para cantidades de oxina de dos y media veces la teórica y un tiempo de calentamiento de tres horas.

Con estos valores cuantitativos, se ha calculado la desviación típica, para determinar el error del método.

TABLA XXVIII

Precipitación de cantidades de 21, 22 mg de galio (III)  
como 8-hidroxiquinoleato de galio  
Medio tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , pH = 9,8.

Tiempo calen. hora	Oxina mg	Ga % (p/v)	Ga presente mg	Ga encontrado mg	Difer. mg
2	263,0	0,0140	21,22	19,03	- 2,19
				19,03	- 2,19
				19,05	- 2,16
				19,02	- 2,20
				19,06	- 2,16
2	328,7	0,0140	21,22	19,33	- 1,89
				19,34	- 1,88
				19,36	- 1,86
				19,35	- 1,87
				19,35	- 1,87
2	394,5	0,0140	21,22	19,68	- 1,54
				19,70	- 1,52
				19,67	- 1,55
				19,69	- 1,53
				19,71	- 1,51
2,5	263,0	0,0140	21,22	19,63	- 1,59
				19,62	- 1,60
				19,65	- 1,57
				19,64	- 1,58
				19,65	- 1,57
2,5	328,7	0,0140	21,22	19,96	- 1,26
				19,99	- 1,23
				19,98	- 1,24
				19,97	- 1,25
				19,97	- 1,25

TABLA XXVIII (Continuación)

Tiempo calen. hora	Oxina mg	Ga % ( p /v)	Ga presente mg	Ga encontrado mg	Difer. mg
2,5	394,5	0,0140	21,22	21,01	- 0,21
				20,96	- 0,26
				20,98	- 0,24
				20,98	- 0,23
				20,99	
3	263,0	0,0140	21,22	19,96	- 1,26
				19,99	- 1,23
				19,97	- 1,25
				19,98	- 1,24
				19,97	- 1,25
3	328,7	0,0140	21,22	21,17	- 0,05
				21,18	- 0,04
				21,24	+ 0,02
				21,25	+ 0,03
				21,27	+ 0,05
				21,19	- 0,03
				21,20	- 0,02
				21,16	- 0,06
				21,26	+ 0,04
3	394,5	0,0140	21,22	21,20	- 0,02
				21,36	+ 0,14
				21,40	+ 0,18
				21,39	+ 0,17
				21,38	+ 0,16
				21,36	+ 0,14

m	d	d <sup>2</sup>
21,17	0,04	0,0016
21,18	0,03	0,0009
21,24	0,03	0,0009
21,25	0,04	0,0016
21,27	0,06	0,0036
21,19	0,02	0,0004
21,20	0,01	0,0001
21,16	0,05	0,0025
21,16	0,05	0,0025
21,20	0,01	0,0001
	<hr/> 0,34	<hr/> 0,0142

$$\bar{m} = 21,22 \quad \bar{d} = \frac{0,34}{10} = 0,03$$

Valores aceptables:  $\bar{m} \pm 4\bar{d} = 21,21 \pm 0,12$ ; luego pueden aceptarse todos los valores.

La desviación típica será:

$$\sigma = \pm \sqrt{\frac{0,0142}{9}} = 0,04$$

Por tanto,

$$m = (21,21 \pm 0,04) \text{ mg}$$

En la Tabla XXIX, se han recopilado, para las condiciones idóneas, los valores medios de los resultados cuantitativos obtenidos incluyendo la desviación típica para cada uno de ellos.

TABLA XXIX

Precipitación del oxinato de galio de una solución de Ga (III)  
Recopilación de los datos obtenidos

Tiempo calentamiento hora	Oxina mg	Ga % (p/v)	Ga presente mg	Ga encontrado mg	Diferencia mg	Desviación típica mg
3	32,8	0,0014	2,12	2,13	+ 0,01	+ 0,03
3	82,2	0,0035	5,30	5,31	+ 0,01	+ 0,03
3	164,4	0,0071	10,61	10,60	- 0,01	+ 0,04
3	328,7	0,0140	21,22	21,21	- 0,01	+ 0,04



## V.2. DETERMINACION ESPECTROFOTOMETRICA DE GALIO (III)

### V.2.1. JUSTIFICACION DE LA UTILIZACION DEL METODO

Una vez que se ha estudiado la precipitación homogénea del 8-hidroxiquinoleato de galio, en medio tampón amoniacal de pH = 9,8, se ha pasado a determinar la cantidad de galio (III), que queda en solución, utilizando la espectrofotometría como técnica auxiliar.

La razón de este estudio es comprobar, al igual que en el caso del aluminio y considerando un razonamiento análogo, si los resultados gravimétricamente cuantitativos obtenidos para el oxinato de galio son debidos a la precipitación exclusiva de este compuesto o a que además de producirse la precipitación, ocurra una compensación entre el error que supondría una coprecipitación de parte del exceso de reactivo y la permanencia en solución de cantidades apreciables de galio.

Para ello, se extrae el 8-hidroxiquinoleato de galio de las aguas madres con cloroformo y de las medidas espectrofotométricas del extracto amarillo que se produce, se obtiene las cantidades de galio que queda en solución.

Lacroix (79) y Umland (81), han investigado las condiciones óptimas de pH para la completa extracción de galio de soluciones acuosas, como 8-hidroxiquinoleato, con oxina disuelta en cloroformo. Teniendo en cuenta estos resultados y los obtenidos en nuestro estudio de extracción,

en la parte teórica, se ha deducido que un pH comprendido entre 2 y 12 es el más conveniente.

Se ha ajustado la solución a pH = 9,3, por ser éste el pH de las soluciones resultantes después de la evaporación.

#### V.2.2. REACTIVOS Y APARATOS Y PREPARACION DE SOLUCIONES

- Galio metal, Ga, BDH. England.
- 8-Hidroxiquinoleína,  $C_9H_7ON$ , "Merck".
- Cloroformo,  $CHCl_3$ , "Merck",  $d = 1,47$  g/cc.
- Amoniaco,  $NH_3$ , "Merck",  $d = 0,91$  g/cc.
- Cloruro amónico,  $ClNH_4$ , "Merck".
- Espectrofotómetro UNICAM SP600

*Solución para la preparación de patrones de galio para la curva de calibrado.*

Se toman 10 ml de la solución patrón de galio (1 mg de galio (III) en 1 ml de solución) y se diluyen a un volumen de 250 ml con agua destilada, en un matraz aforado. Esta solución tendrá una concentración de  $10,61/250 = 42,4$   $\mu g/ml$ .

Se toman 10 ml de esta solución, es decir, 424  $\mu g$  y se diluyen a 100 ml. La nueva concentración será:  $424/100 = 4,24$   $\mu g/ml$ . Esta solución debe prepararse recientemente cada vez que se va a emplear.

*Solución de 8-hidroxiquinoleína en cloroformo al 1%*

Se ha preparado disolviendo 1 g de oxina en cloroformo y diluyendo hasta 100 ml en un matraz aforado.

*Solución tampón de cloruro amónico-amoniaco de pH 9,3*

Se prepara mezclando volúmenes iguales de dos soluciones 1M de amoniaco y de cloruro amónico.

V.2.3. MODO DE OPERAR

V.2.3.1. Preparación de los patrones

De una solución de galio que contiene 4,24 µg/ml, se toman respectivamente 2, 5, 10, 15, 20 y 25 ml que se transfieren a distintos matraces aforados de 50 ml, se añade a continuación a cada uno de ellos 5 ml de tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$  de pH 9,3 y se diluyen a 50 ml con agua destilada.

Estas soluciones se transfieren a sendos embudos de decantación de 100 ml de capacidad, se adiciona a cada uno 10 ml de solución de 8-hidroxiquinoleína en cloroformo al 1%. Se agita fuertemente y se deja decantar.

Se recoge la fase clorofórmica y se mide la absor**ba**ncia de cada solución.

Simultáneamente se prepara una solución en blanco de la misma manera.

V.2.3.2. Preparación de las muestras desconocidas

A la solución obtenida del filtrado y lavado del 8-hidroxiquinoleato de galio, se adicionan 5 ml de solución tampón de pH 9,3 de  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$ , y seguidamente se diluye el contenido a 50 ml con agua destilada en un matraz aforado.

Esta solución se transfiere a un embudo de decantación de 100 ml de capacidad, se adiciona 10 ml de la solución al 1% de 8-hidroxiquinoleína en cloroformo, se agita fuertemente y se deja decantar. Se recoge la fase clorofór-

mica y se mide la absorbancia.

Al mismo tiempo, se prepara una solución, de la misma manera pero sin contener galio, que se utilizará como blanco espectrofotométrico.

Las medidas obtenidas, se comparan en la línea de calibrado en donde están representadas las absorbancias en función de la concentración, y por tanto conocida la absorbancia, se calcula la concentración de galio a determinar.

#### V.2.4. RESULTADOS Y DISCUSION

##### V.2.4.1. Espectro de absorción del 8-hidroxiquinoleato de galio

El valor de la longitud de onda de máxima absorción ha sido determinado por Moeller y Cohen (86) que la ha llan a 392,5 nm.

Para elegir la longitud de onda más conveniente se ha procedido a la determinación de la curva espectrofotométrica del 8-hidroxiquinoleato de galio en extracto cloroformo, en un intervalo de longitudes de onda de 300 a 600 nm, con cubetas de cuarzo de 1 cm de espesor.

Para obtener el espectro del oxinato de galio, se ha preparado seis soluciones patrones de galio que contengan respectivamente 8,4; 21,2; 42,4; 63,6; 84,8 y 106,0  $\mu\text{g}$  de galio. Por las mismas razones que en el caso del aluminio, se ha ajustado el pH a 9,3 con tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$  y se ha extraído con 10 ml de oxina en cloroformo del 1%. Simultáneamente, se ha preparado una solución, para utilizarla como blanco, de la misma manera pero sin contener galio.

El espectro se ha obtenido en un espectrofotómetro UNICAM SP600.

En el espectro aparecen tres bandas características a 392, 335 y 320 nm. Aunque la banda a 320 nm se corres

ponde casi exactamente con la 318 nm de la oxina, se caracteriza por una absortividad media equivalente mucho menor que la que corresponde a la oxina, por lo que no puede ser debido al reactivo como tal. A longitudes de onda mayores que 460 nm, no se nota ninguna absorción característica.

Considerando que la banda ancha de la oxina está centrada a 318 nm, ésta afectará mucho a las bandas a 320 y 335 nm del oxinato, si pequeñas cantidades de oxina estuvieran presentes en solución con el compuesto de galio. Por tanto, solamente la banda a 392 nm puede utilizarse con fines analíticos. En la Figura 11, se ha representado la zona espectral entre 300 y 480 nm para la oxina y de 320 a 480 nm para el oxinato de galio, pudiéndose observar que la banda a 392 nm del oxinato de galio, está libre de interferencias por la oxina, por lo que se ha elegido esta longitud de onda para las medidas posteriores, no siendo necesario efectuar las correcciones debidas a la absorción propia del reactivo en esta zona, debido a su absorbancia despreciable en esta zona.

En la Tabla XXX, se encuentran los valores de las concentraciones de los patrones de galio y las absorbancias medidas, así como la absortividad y la absortividad molar calculadas.

La absortividad media calculada tiene el valor de  $1,03 \cdot 10^2 \text{ lt gr}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ , si la concentración se expresa en g de galio por lt y el espesor de la cubeta es 1 cm. La absortividad molar media calculada tiene el valor de  $7,139 \cdot 10^3 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ lt}$ , de donde la absortividad equivalente media es  $2,38 \cdot 10 \text{ eq}^{-1} \text{ cm}^{-1} \text{ lt}$ .

Por tanto, la sensibilidad podrá calcularse, ya que viene dada por  $S = 1/a$ , expresada en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$ . Como  $a = 1,03 \text{ g}^{-1} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{lt}$ , por un sencillo cambio de unidades se obtiene:

$$S = 9,7 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-2}$$

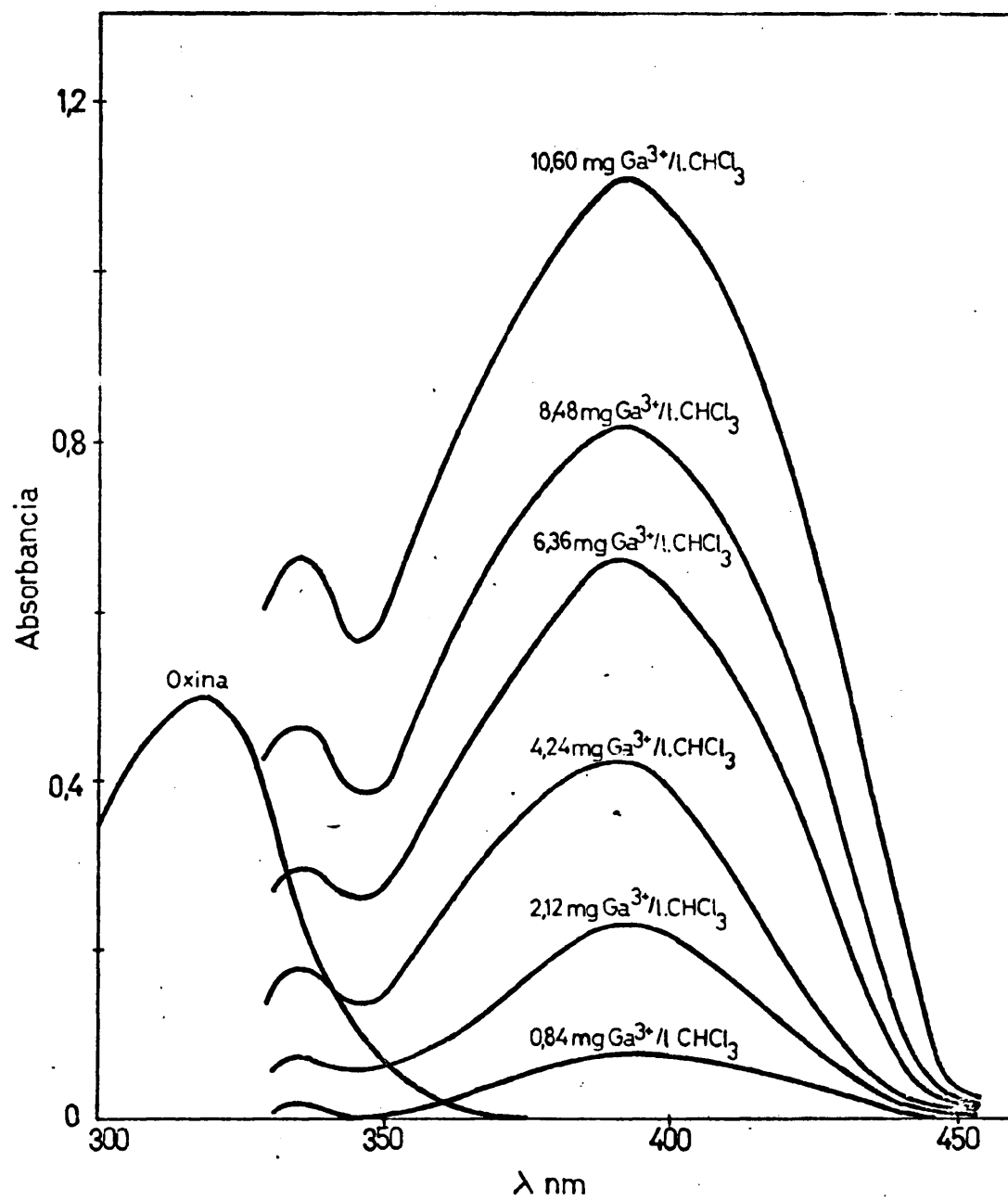


FIG11.- Espectro de absorción de la oxina y del oxinato de galio en cloroformo.

TABLA XXX

pH = 9,3 ;  $\lambda = 392 \text{ nm}$  ; Cubetas = 1 cm

Patrón	$\frac{\text{g Ga}^{3+}}{\text{lt CHCl}_3}$	Absorbancia	Absortividad	Absort. molar
1	$0,84 \cdot 10^{-3}$	0,080	100	6577
2	$2,12 \cdot 10^{-3}$	0,235	110	7728
3	$4,24 \cdot 10^{-3}$	0,440	104	7235
4	$6,36 \cdot 10^{-3}$	0,660	104	7235
5	$8,48 \cdot 10^{-3}$	0,822	97	6758
6	$10,60 \cdot 10^{-3}$	1,110	105	7301
$a = 1,03 \cdot 10^2 \text{ lt g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ $a_m = 7,139 \cdot 10^3 \text{ lt mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$				

#### V.2.4.2. Curva de calibrado

Después de determinar la longitud de onda a la cual deben realizarse las medidas, en el caso del 8-hidroxi quinoleato de galio a 392 nm, se ha trazado la curva de calibrado con las absorbancias obtenidas experimentalmente para cada uno de los patrones, a esta longitud de onda.

Entre los diferentes modos de representación se ha elegido el de absorbancia frente a concentración en  $\mu\text{g}$  de galio en 10 ml de fase orgánica, por resultar más conveniente para medidas posteriores, de determinación de concentraciones de muestras desconocidas.

En la Tabla XXXI se encuentran los datos que han servido de base para el trazado de la recta de calibrado.

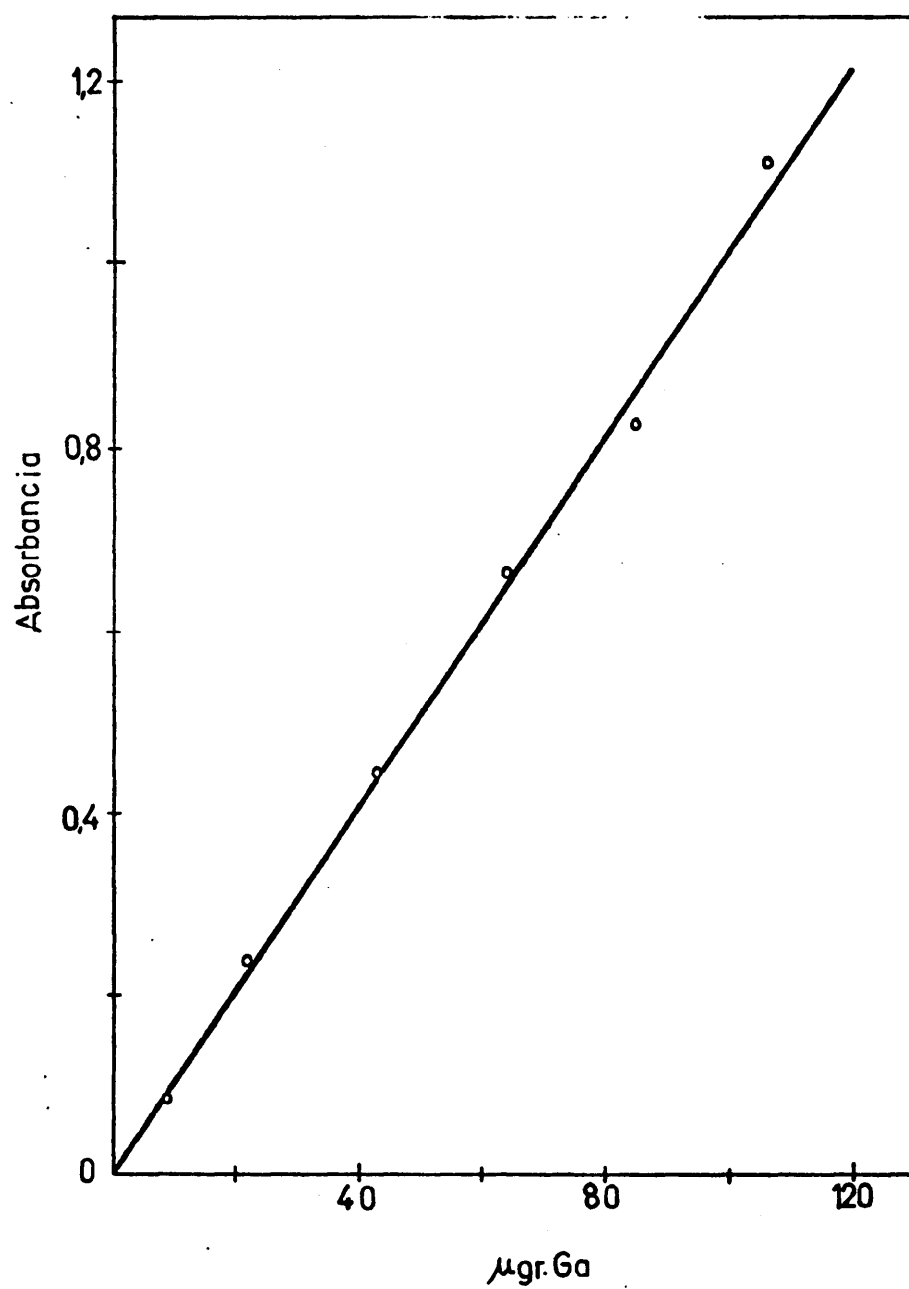


FIG 12.- Curva de calibrado para el oxinato de galio.



TABLA XXXI

pH = 9,3 ;  $\lambda$  = 392 nm ; Cubetas = 1 cm

Patrón	g Ga <sup>3+</sup>	Volumen fase orgánica ml	Absorbancia
1	8,4	10	0,080
2	21,2	10	0,235
3	42,4	10	0,440
4	63,6	10	0,660
5	84,8	10	0,822
6	106,0	10	1,110

En la Figura 12, se han representado estos datos.

Del examen de la Tabla XXXI y de la Figura 12, se deduce que la gráfica de absorbancias frente a  $\mu\text{g}$  de galio (III), pasa por el origen de coordenadas y es una línea recta en el intervalo de 8,4 a 106,0  $\mu\text{g}$ .

En este intervalo se cumple la Ley de Lambert-Beer.

#### V.2.4.3. Obtención de resultados

Las soluciones obtenidas del filtrado y lavado de los precipitados procedentes de las diferentes cantidades de galio (III), se someten a la técnica descrita anteriormente, midiéndose, seguidamente, la absorbancia de los extractos clorofórmicos a la longitud de onda de 392 nm, utilizando un espectrofotómetro UNICAM SP600.

Una vez determinada ésta, por comparación con la curva de calibrado, se puede calcular la cantidad de galio

que ha permanecido en la solución.

En la Tabla XXXII, se presentan los valores de la absorbancia obtenidos, así como las cantidades de galio correspondientes, en el intervalo de concentraciones anteriormente estudiado y para el que se obtienen valores gravimétricos cuantitativos.

Como puede observarse, la cantidad de galio que queda en solución es muy pequeña, ya que aunque a primera vista pueden observarse valores muy distintos de absorbancia, esta gran diferencia se corresponde a pequeñas variaciones del orden de centésimas de mg de galio en solución.

TABLA XXXII

Galio en solución en el intervalo de concentraciones  
gravimétricamente cuantitativas

Cantidad inicial de galio mg	Absorbancia	Galio en solución mg
2,12	0,010	0,00
2,12	0,230	0,02
2,12	0,000	0,00
2,12	0,400	0,04
2,12	0,030	0,03
2,12	0,160	0,02
2,12	0,000	0,00
2,12	0,000	0,00
2,12	0,230	0,02
2,12	0,040	0,00
5,30	0,020	0,00
5,30	0,200	0,02
5,30	0,250	0,02
5,30	0,080	0,01
5,30	0,010	0,00
5,30	0,400	0,04
5,30	0,080	0,01
5,30	0,120	0,01
5,30	0,000	0,00

TABLA XXXII (Continuación)

Cantidad inicial de galio mg	Absorbancia	Galio en solución mg
10,61	0,030	0,00
10,61	0,320	0,03
10,61	0,500	0,05
10,61	0,340	0,03
10,61	0,020	0,00
10,61	0,000	0,00
10,61	0,620	0,06
10,61	0,090	0,01
10,61	0,080	0,01
10,61	0,090	0,01
21,22	0,450	0,04
21,22	0,400	0,04
21,22	0,030	0,00
21,22	0,020	0,00
21,22	0,000	0,00
21,22	0,280	0,03
21,22	0,190	0,02
21,22	0,520	0,05
21,22	0,000	0,00
21,22	0,220	0,02

### V.3. ESTUDIO COMPARATIVO DE LAS DETERMINACIONES GRAVIMETRICAS Y ESPECTROFOTOMETRICAS DE GALIO (III)

Los resultados experimentales obtenidos en las de terminaciones gravimétricas y espectrofotométricas se reu-  
nen para obtener una visión de conjunto de lo que ambos mé-  
todos han aportado al estudio.

En la Tabla XXXIII se representan los resultados  
conjuntos de ambas determinaciones en el intervalo de con-  
centraciones y con las condiciones de trabajo para las que  
se obtienen valores gravimétricos cuantitativos.

Como puede observarse, los resultados totales son  
francamente buenos, en tanto que las diferencias del galio  
presente y del galio encontrado experimentalmente, son prác-  
ticamente nulas.

Asímismo en la Tabla XXXIV, se han recolipado to-  
dos los resultados medios, obtenidos experimentalmente, con  
la finalidad de dar una idea de conjunto de la totalidad de  
los datos hallados.

TABLA XXXIII

Determinaciones gravimétricas y espectrofotométricas  
de galio (III), en el intervalo de concentraciones  
gravimétricamente cuantitativo

Ga presente mg	Ga gravim. mg	Ga espectrof. mg	Ga total encon. mg	Difer. mg
2,12	2,15	0,00	2,15	+ 0,03
2,12	2,10	0,02	2,12	0,00
2,12	2,16	0,00	2,16	+ 0,04
2,12	2,09	0,04	2,13	+ 0,01
2,12	2,12	0,00	2,12	0,00
2,12	2,11	0,02	2,13	+ 0,01
2,12	2,16	0,00	2,16	+ 0,04
2,12	2,16	0,00	2,16	+ 0,04
2,12	2,10	0,02	2,12	0,00
2,12	2,13	0,00	2,13	+ 0,01
5,30	5,33	0,00	5,33	+ 0,03
5,30	5,28	0,02	5,30	0,00
5,30	5,27	0,02	5,29	- 0,01
5,30	5,30	0,01	5,31	+ 0,01
5,30	5,33	0,00	5,33	+ 0,03
5,30	5,26	0,04	5,30	0,00
5,30	5,30	0,01	5,31	+ 0,01
5,30	5,29	0,01	5,30	0,00
5,30	5,34	0,00	5,34	+ 0,04

TABLA XXXIII (Continuación)

Ga presente mg	Ga gravim. mg	Ga espectrof. mg	Ga total encon. mg	Difer. mg
10,61	10,63	0,00	10,63	+ 0,02
10,61	10,58	0,03	10,61	0,00
10,61	10,55	0,05	10,60	- 0,01
10,61	10,58	0,03	10,61	0,00
10,61	10,64	0,00	10,64	+ 0,03
10,61	10,66	0,00	10,66	+ 0,05
10,61	10,54	0,06	10,60	- 0,01
10,61	10,60	0,01	10,61	0,00
10,61	10,63	0,01	10,64	+ 0,03
10,61	10,60	0,01	10,61	0,00
21,22	21,17	0,04	21,21	- 0,01
21,22	21,18	0,04	21,22	0,00
21,22	21,24	0,00	21,24	+ 0,02
21,22	21,25	0,00	21,25	+ 0,03
21,22	21,27	0,00	21,27	+ 0,05
21,22	21,19	0,03	21,22	0,00
21,22	21,20	0,02	21,22	0,00
21,22	21,16	0,05	21,21	- 0,01
21,22	21,26	0,00	21,26	+ 0,04
21,22	21,20	0,02	21,22	0,00

TABLA XXXIV

Determinaciones gravimétricas y espectrofotométricas medias de galio (III) a pH = 9,8  
Recopilación de los datos obtenidos.

Ga presente mg	Ga gravimétrico mg	Ga espectrofotométrico mg	Ga total encontrado mg	Diferencia mg
2,12	2,13	0,01	2,14	+ 0,02
5,30	5,31	0,01	5,32	+ 0,02
10,61	10,60	0,02	10,62	+ 0,01
21,22	21,21	0,02	21,23	+ 0,01





**VI. PROPIEDADES DE LOS PRECIPITADOS  
OBTENIDOS**



Logradas las condiciones óptimas para la precipitación cuantitativa de los oxinatos de aluminio (III) y galio (III), utilizando como reactivo la 8-hidroxiquinoleína, en medio tampón amoniacal de pH = 9,8, se estima conveniente hacer un estudio comparativo de las propiedades de estos precipitados obtenidos en soluciones homogéneas con las de los oxinatos de aluminio (III) y galio (III) obtenidos por el método convencional.

Para su realización, vamos a considerar:

- VI.1.- Tamaño de grano. Se utiliza la Microscopía Electrónica.
- VI.2.- Composición Química. Se estudia las posibles impurezas de los precipitados y se usan:
  - VI.2.1.- Composición Centesimal.
  - VI.2.2.- Espectroscopía Infrarroja.
- VI.3.- Comportamiento Termoanalítico. Se utiliza el análisis Termogravimétrico y el Térmico Diferencial para hallar los intervalos de estabilidad de los precipitados, asimismo las diferentes transformaciones que tienen lugar durante el proceso de calentamiento.
- VI.4.- Estructura Cristalina. Para este estudio, la técnica seguida es la Difracción de Rayos X, utilizando el método de polvo para la realización de los difractogramas de los diferentes precipitados.

## VI. 1. TAMAÑO DE GRANO

Se ha estudiado anteriormente la precipitación de los 8-hidroxiquinoleatos de aluminio y galio, utilizando como reactivo la 8-hidroxiquinoleína y como técnica dentro de las Soluciones Homogéneas, la de volatilización del disolvente orgánico.

Los diferentes trabajos bibliográficos consultados, indican, que existe una marcada diferencia si se comparan los precipitados obtenidos en Soluciones Homogéneas, con aquellos que proporcionan el método convencional. Los primeros se muestran en grandes cristales o conglomerados bien nucleados, muy densos, de alta pureza y de fácil filtración, frente a los segundos que se presentan en cristales más pequeños, peor nucleados y generalmente contaminados de impurezas.

Por todo lo cual, estimamos de gran interés estudiar, por medio de la Microscopía Electrónica, los precipitados obtenidos anteriormente, observando su estructura, frente a aquellos obtenidos por el método convencional.

La investigación microscópica de los precipitados, se efectúa en el siguiente orden:

- 1°) 8-Hidroxiquinoleína.
- 2°) 8-Hidroxiquinoleato de aluminio, convencional.
- 3°) 8-Hidroxiquinoleato de aluminio, homogéneo.
- 4°) 8-Hidroxiquinoleato de galio, convencional.
- 5°) 8-Hidroxiquinoleato de galio, homogéneo.

#### VI.1.1. APARATOS Y PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se han utilizado dos tipos diferentes de microscopios electrónicos, un JEOL 100 - U y un JEOL, JSM 50 A Scanning.

Las muestras usadas para la observación con el primer microscopio se han preparado de la siguiente forma: después de un secado rápido, se colocaron sobre una rejilla de cobre electrolítico recubierto con una película de Formvar.

Las muestras utilizadas en el segundo microscopio se han preparado como indicamos a continuación: se colocaron sobre un portamuestras al que se adhieren con una película de pegamento y después de mantenerlas un cierto tiempo a alto vacío, se metalizaron superficialmente con oro. Estas operaciones se realizaron en un aparato JEOL JEE-4B. (\*)

#### VI.1.2. RESULTADOS Y DISCUSION

##### VI.1.2.1. 8-Hidroxiquinoleína

Las microfotografías I y II, corresponden al reactivo precipitante, 8-hidroxiquinoleína.

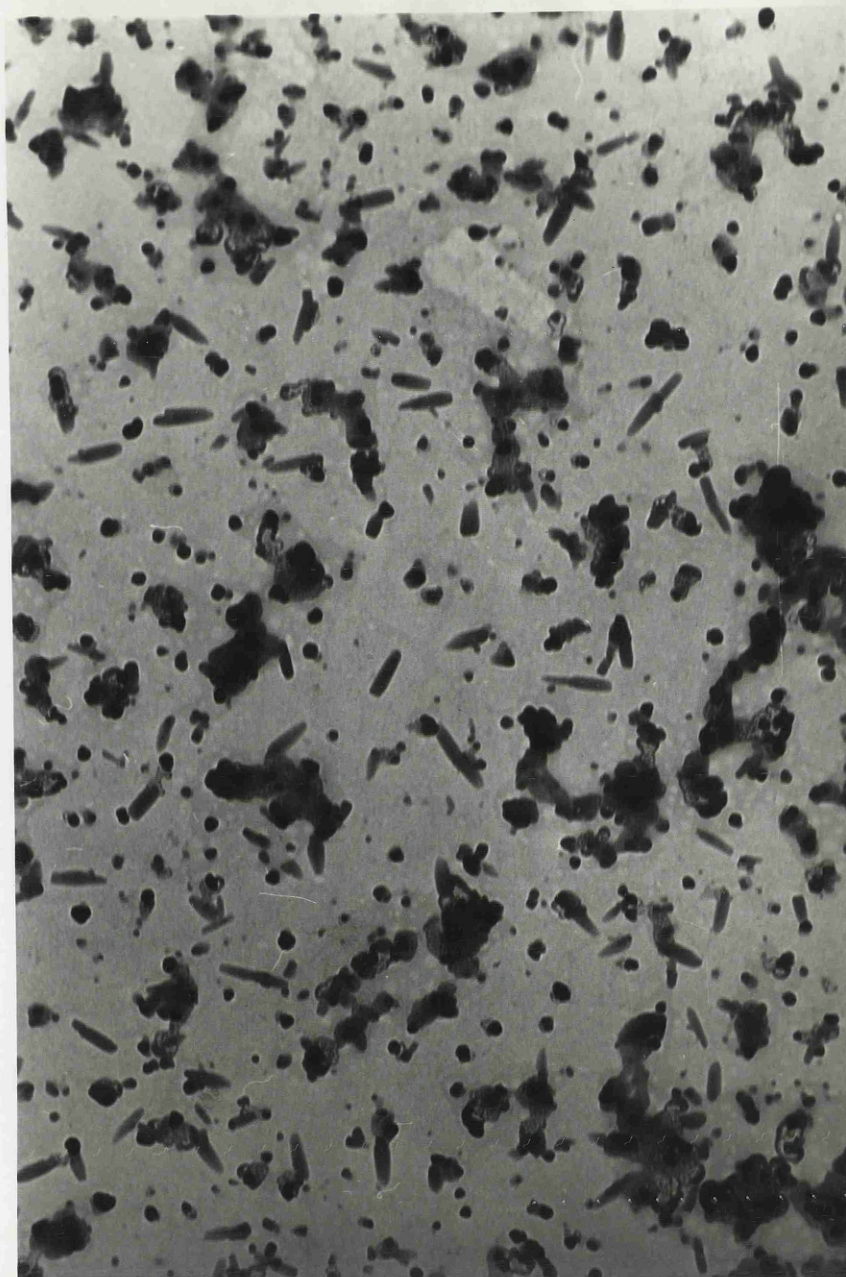
Destacan en ellas, principalmente, el pequeño tamaño de grano de esta sustancia, así como dos tipos diferentes de partículas. Unas de características cristalinas y de forma longitudinal, poco densas y otras sin forma geométrica definida y por tanto de menor características cristalinas a la anterior.

---

(\*) Agradecemos, desde aquí, al profesor Dr. D. José Serna y al Dr. D. Antonio Bello, su colaboración en la obtención de las microfotografías presentes.

La microfotografía I, se ha realizado con un aumento en pantalla de 4000 y un aumento final en papel de 23000.

La microfotografía II corresponde a una ampliación de la I, con un aumento total de 88.400.

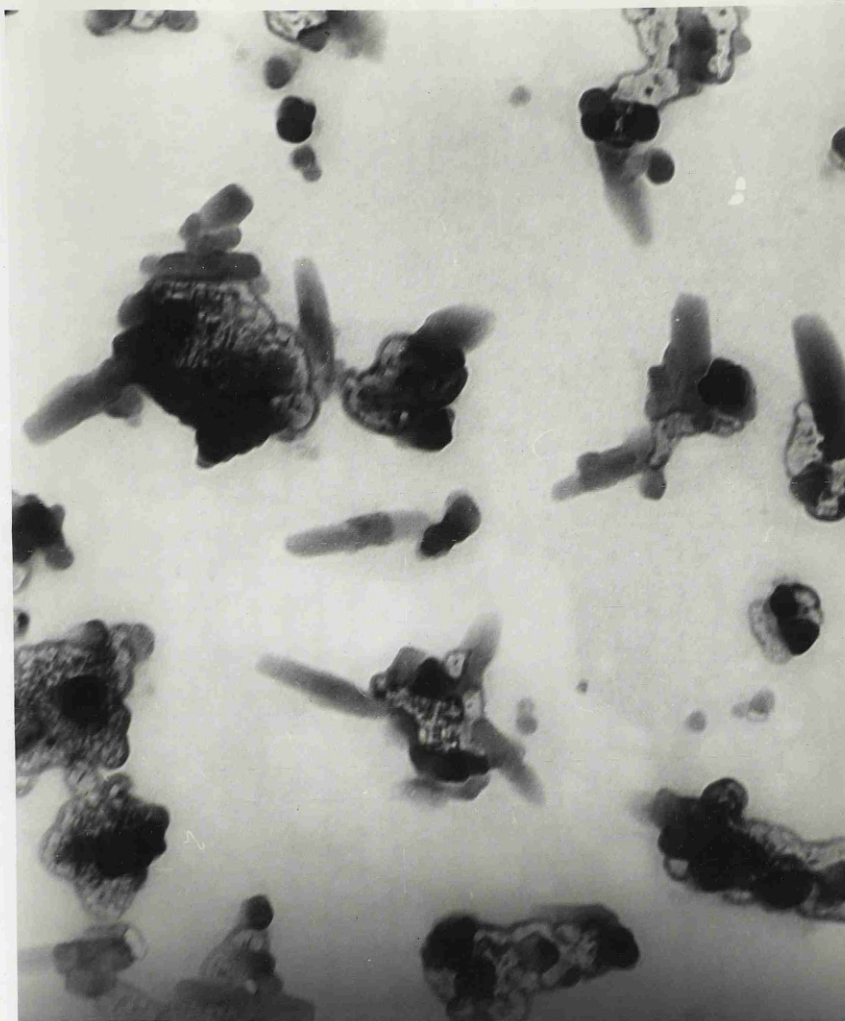


MICROFOTOGRAFIA I

Aumentos 23.000







MICROFOTOGRAFIA II

Aumentos 88.400



VI.1.2.2. 8-Hidroxiquinoleato de aluminio, obtenido por el método convencional

La microfotografía III, corresponde al precipitado de 8-hidroxiquinoleato de aluminio obtenido por el método convencional.

Dicho precipitado se presenta con una estructura claramente cristalina, pero los cristales, en todo el campo, no aparecen separados sino formando conglomerados, lo que en algunas partes da lugar a zonas de gran densidad; y por tanto tenues a los electrones. Los cristales tienen forma de prisma y un tamaño que, aunque difícil de medir, se ha calculado del orden de 1  $\mu$ .

La microfotografía III se ha realizado con un aumento en pantalla de 2.500 y con un aumento final en papel de 13.000.





MICROFOTOGRAFIA III

Aumentos 13.000



VI.1.2.3. 8-Hidroxiquinoleato de aluminio, obtenido por  
PRECIPITACION en Soluciones Homogéneas

Las microfotografías IV y V, corresponden al precipitado de 8-hidroxiquinoleato de aluminio, obtenido en Soluciones Homogéneas, utilizando el método de volatilización del disolvente orgánico.

Como puede observarse, los cristales tienen la forma de prismas, posiblemente rectangulares, apareciendo generalmente separados aún cuando, en algunas zonas del campo se presentan unidos dos o más cristales (microfotografía V).

Sobre los cristales pueden apreciarse pequeñas partículas las cuales no corresponden a impurezas, sino a fragmentaciones de otros cristales producidas por el haz electrónico del microscopio.

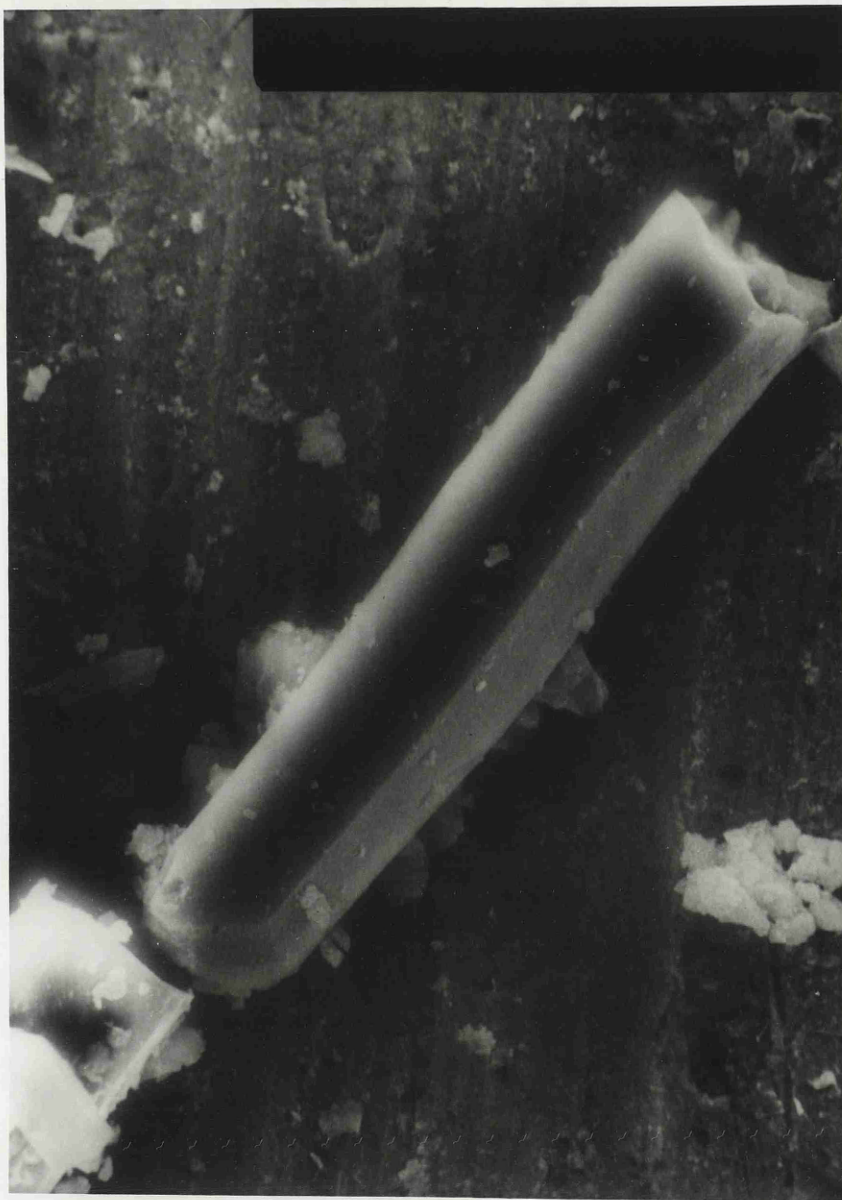
La medida del tamaño de los cristales se ha realizado utilizando las fotografías obtenidas con los dos microscopios de trabajo sobre diez cristales diferentes. El valor medio hallado es de 50  $\mu$ .

La microfotografía IV se ha realizado con un aumento en pantalla de 2.300 y con aumento final en papel de 3200.

La microfotografía V se ha realizado con un aumento en pantalla de 1.800 y un aumento final en papel de 2300.







MICROFOTOGRAFIA IV

Aumentos 3.200





MICROFOTOGRAFIA V

Aumentos 2.300



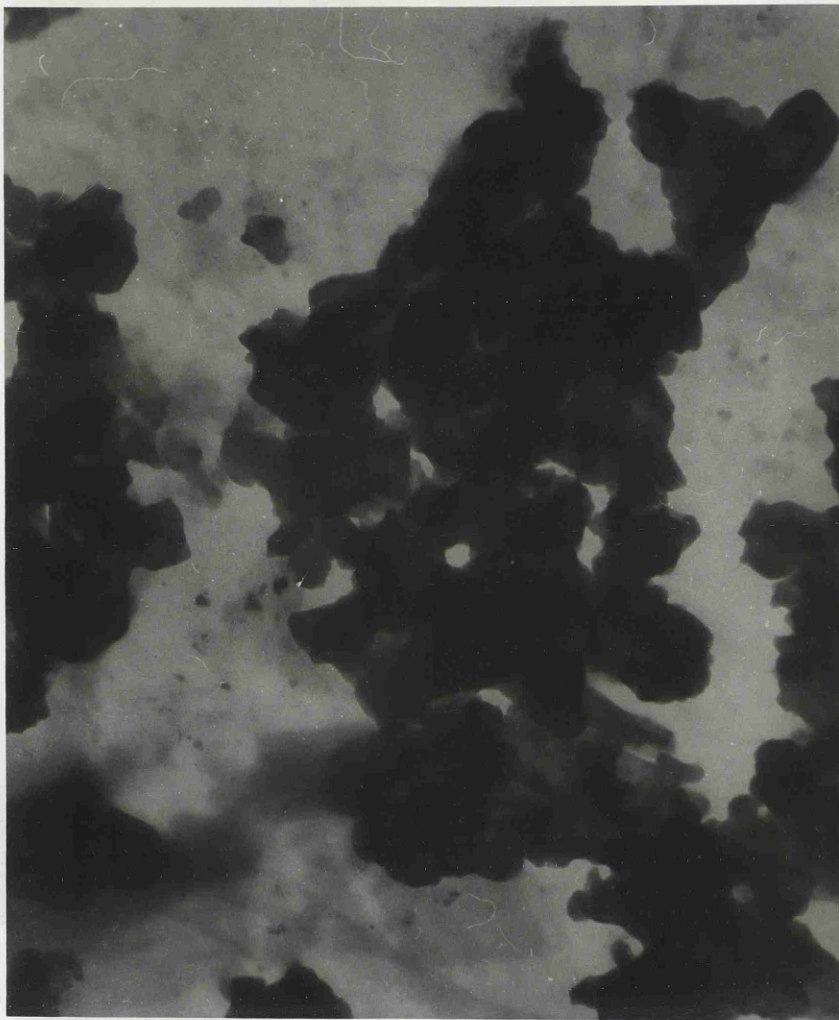
VI.1.2.4. 8-Hidroxiquinoleato de galio, obtenido por el  
el método convencional

La microfotografía VI, corresponde al precipitado de 8-hidroxiquinoleato de galio, obtenido por el método convencional.

Dicho precipitado presenta una estructura claramente cristalina pero debido a que los cristales aparecen formando conglomerados, produciendo zonas de gran densidad, no es sencillo determinar la forma de ellos, ni tampoco es posible la medida de su tamaño.

De todas las microfotografías realizadas, se ha elegido la VI, por ser la más representativa. Esta microfotografía se ha realizado con un aumento en pantalla de 8.500 y con un aumento final en papel de 38500.





MICROFOTOGRAFIA VI

Aumentos 38.500





VI.1.2.5. 8-Hidroxiquinoleato de galio, obtenido por precipitación en Soluciones Homogéneas

Las microfotografías VII y VIII corresponden al precipitado de 8-hidroxiquinoleato de galio, obtenido en Soluciones Homogéneas utilizando el método de volatilización del disolvente orgánico.

Como puede observarse, los cristales son semejantes a los de aluminio, presentando, también, forma de prismas, posiblemente rectangulares. Igualmente, sobre ellos, puede apreciarse pequeñas partículas que son debidas a fragmentaciones de otros cristales, no debidamente metalizados, producidas por el haz electrónico del microscopio.

Se ha medido el tamaño de los cristales sobre fotografías obtenidas en los microscopios de trabajo, de cristales diferentes obteniendo un valor medio entre 40-50  $\mu$ .

Con estos datos y a la vista de todas las microfotografías, es evidente la mejora en la forma y el tamaño del cristal de utilizar la precipitación homogénea al método convencional.

La microfotografía VII, se ha realizado con un aumento en pantalla de 1.200 y con un aumento en papel de 1750.

La microfotografía VIII se ha realizado con un aumento en pantalla de 2.000 y un aumento en papel de 2700.

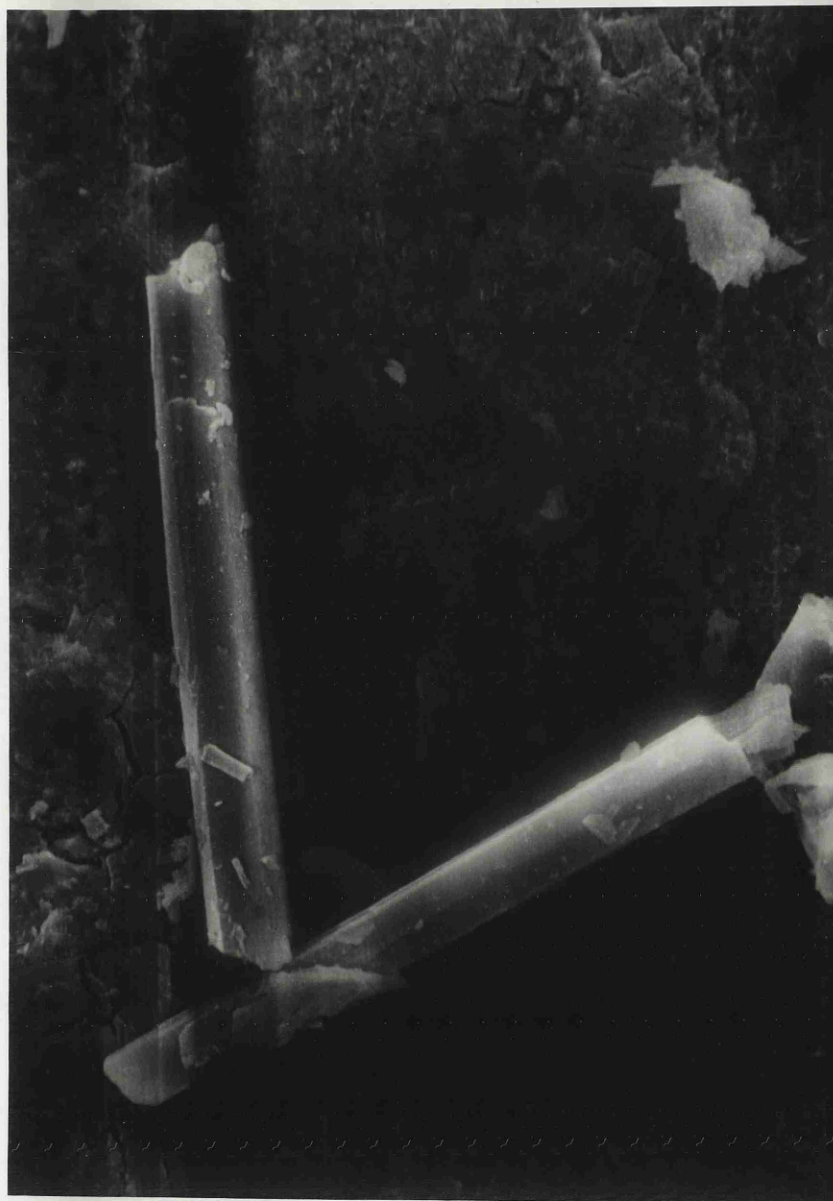




MICROFOTOGRAFIA VII

Aumentos 1.750





MICROFOTOGRAFIA VIII

Aumentos 2.700



## VI. 2. COMPOSICION QUIMICA

Una vez comprobada la gran diferencia entre el tamaño de los cristales obtenidos por precipitación convencional y por precipitación homogénea, es fundamental determinar la composición química de ellos y caracterizar así, estos compuestos. De este modo comprobar las fórmulas  $(C_9H_6NO)_3Al$  y  $(C_9H_6NO)_3Ga$  asignadas a los precipitados obtenidos por precipitación homogénea y con las que se obtienen, resultados gravimétricamente cuantitativos.

La determinación de la composición química se lleva a cabo por dos caminos:

VI.2.1. - Cálculo de la Composición Centesimal.

VI.2.2. - Espectroscopía Infrarroja.

### VI.2.1. COMPOSICION CENTESIMAL

Se han realizado análisis elementales de los precipitados obtenidos por precipitación convencional de los oxinatos de aluminio y de galio secados en estufa a  $110^{\circ}C$  (temperatura recomendada bibliográficamente) y de los obtenidos por precipitación homogénea secados en estufa a  $135^{\circ}C$  (temperatura óptima experimental obtenida en el estudio gravimétrico).

El oxinato de aluminio, obtenido siguiendo el método clásico, esto es, a la solución que contiene el aluminio



nio patrón, se le añade 80 ml de agua (en lugar de acetona), se ajusta a pH 9,8, con tampón  $\text{ClNH}_4\text{-NH}_3$  y se añade la oxina en la cantidad de 2,5 veces la teórica necesaria y así trabajar en las mismas condiciones que las halladas como óptimas por precipitación homogénea. La formación del precipitado es instantánea y retiene la humedad aún después de un prolongado secado al aire.

Del precipitado obtenido por precipitación convencional y secado a  $110^\circ\text{C}$  durante 3 horas, se han realizado análisis elementales y los resultados se han comparado con los valores teóricos (tanto por ciento de los elementos) para diversos oxinatos de aluminio. Los tantos por cientos experimentales de C, H y N se han obtenido en el Laboratorio Central de Aduanas(\*) utilizando un aparato de Análisis Elemental Micro-Pregl, Perkin Elmer 240, y debido a que el error del método es bastante grande, lo que no permite la asignación exacta de una fórmula, se ha determinado el tanto por ciento de Al del compuesto calcinando distintos pesos conocidos de precipitado a  $1000^\circ\text{C}$  y pesando el residuo como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Los resultados obtenidos están recogidos en la Tabla XXXV donde los valores experimentales son media de un número grande de determinaciones realizadas.

Como puede observarse, los valores calculados para el precipitado obtenido por precipitación convencional, no coinciden exactamente con ninguna de las fórmulas consideradas pero parecen aproximarse más a las de  $\text{Ox}_3\text{Al}$ .  $\text{OxH}$  y  $\text{Ox}_3\text{Al} \cdot 1,5 \text{ OxH}$ , lo que pone de manifiesto la existencia de cierta cantidad de reactivo coprecipitado con el oxinato.

---

(\*) Agradecemos desde aquí, a D. Manuel Herranz, su ayuda en la realización de estos análisis.

TABLA XXXV

Composición Centesimal experimental y teórica de diversos oxinatos de aluminio

C O M P U E S T O									
TEORICOS					EXPERIMENTALES				
%	Ox <sub>3</sub> Al Ox <sub>3</sub> Al.10xH Ox <sub>3</sub> Al.1,50xH Ox <sub>3</sub> Al.20xH				Precipitación Convencional.		Precipitación Homogénea		
					Lab. Aduanas		Lab.Aduanas Lab.Q.Orgán.		
N	9,14	9,26	9,30	9,33	9,19	8,73	8,97		
C	70,58	71,45	71,80	72,20	68,10	70,70	70,68		
H	3,95	4,13	4,20	4,26	4,10	4,15	4,36		
Al	5,87	4,46	3,98	3,60	4,11		5,73		

Los análisis elementales de los precipitados del oxinato de aluminio obtenido por precipitación homogénea y secado a 135°C, se han realizado en el Laboratorio Central de Aduanas y en el Instituto de Química Orgánica del C.S.I.C., utilizando el mismo aparato que en el caso anterior y también, como en este caso, se ha determinado el tanto por ciento de aluminio del compuesto, calcinando distintos pesos conocidos del precipitado a 1000°C y pesando el residuo como  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Para facilitar la comparación, los resultados obtenidos están recogidos, también, en la Tabla XXXV.

Como puede observarse, los resultados teóricos calculados para la fórmula  $\text{Ox}_3\text{Al}$ , con la que se obtienen resultados gravimétricamente cuantitativos, concuerdan con los valores obtenidos prácticamente ya que las diferencias observadas caen dentro del error de los métodos utilizados.

Respecto a los oxinatos de galio, se han obtenido el de precipitación convencional de forma análoga al de aluminio y se han realizado los análisis elementales en el Laboratorio Central de Aduanas, mientras que los del obtenido por precipitación homogénea se han repetido, también, en el Laboratorio de Química Orgánica del C.S.I.C., utilizando en ambos casos el mismo aparato que en las determinaciones de aluminio y ambos precipitados secados en estufa durante 3 horas. También en ambos casos, se ha determinado el tanto por ciento de Ga, calcinando distintos pesos conocidos a 1000°C y pesando el residuo como  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

Los resultados obtenidos, se han comparado con los tantos por cientos teóricos calculados para distintos oxinatos de galio y son media de un número grande de determinaciones realizadas. Estos resultados están recogidos en la Tabla XXXVI y como puede observarse, los resultados experimentales determinados para ambos casos, concuerdan con los valores teóricos calculados para la fórmula  $\text{Ox}_3\text{Ga}$ , aunque el valor dado de 61,63% en C parece diferir mucho del

TABLA XXXVI

Composición centesimal experimental y teórica de diversos oxinatos de galio

C O M P U E S T O									
TEORICOS					EXPERIMENTALES				
%	Ox <sub>3</sub> Ga	Ox <sub>3</sub> Ga. 0, 50xH	Ox <sub>3</sub> Ga. 10xH	Ox <sub>3</sub> Ga. 1, 50xH	Precipitación Convencional.	Precipitación Homogénea			
					Lab. Aduanas	Lab. Aduanas	Lab. Q. Orgán.		
C	64,57	65,57	66,73	67,51	63,70	63,16	61,63		
N	8,36	8,52	8,65	8,75	8,09	8,04	7,81		
H	3,61	3,74	3,86	3,96	3,74	3,83	3,65		
Ga	13,88	12,13	10,77	9,68	13,50			13,79	

64,57% teórico, debe tenerse en cuenta que el error del aparato utilizado es muy grande y debido a que el tanto por ciento de Ga coincide, parece, por tanto, poderse admitir, en principio para ambos precipitados la fórmula  $Ox_3Ga$ .

#### VI.2.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA

A la vista de los resultados obtenidos en el cálculo de la Composición Centesimal, ha parecido necesario realizar los espectros infrarrojos de los precipitados obtenidos, para tratar de confirmar o al menos de apoyar estos resultados.

En la Bibliografía de Infrarrojos, se encuentran muy pocos trabajos sobre oxinatos. Charles y Freiser (87) han publicado un estudio sobre oxinatos metálicos y otros derivados metálicos de la 8-hidroxiquinoleína, limitando el estudio a la región de 8 a 15  $\mu$  encontrando que en todos estos quelatos aparece un pico de absorción aproximadamente a 9  $\mu$ .

##### VI.2.2.1. Aparatos y métodos utilizados

Para la obtención de los espectros, se ha utilizado un espectrofotómetro de infrarrojo Beckman Acculab-5.

Se ha elegido la técnica de estudio en fase sólida para lo que se han preparado pastillas de BrK con pequeñas cantidades de cada uno de los precipitados, desechando la de la disolución en líquidos orgánicos debido a la esperada complejidad de los espectros.

#### VI.2.2.2. Resultados y discusión

Se han realizado los espectros de infrarrojo de la 8-hidroxiquinoleína, por ser el reactivo precipitante, de los oxinatos de aluminio y galio obtenidos por precipitación convencional y de los obtenidos por precipitación homogénea.

Debido a los resultados del Cálculo de la Composición Centesimal de los precipitados obtenidos convencionalmente, ha parecido interesante realizar los espectros infrarrojos de estos precipitados secados en estufa a 110°C durante distintos tiempos, para así poder comprobar la existencia y gradual eliminación de la posible oxina co precipitada.

Estos espectros están representados en las Figuras 13, 14, 15, 16, 17, 18 y 19, en la región de 2,5 a 16  $\mu$ .

La Figura 13 corresponde al espectro de infrarrojo de la 8-hidroxiquinoleína.

La Figura 14, al oxinato de aluminio obtenido por precipitación convencional y secado en estufa durante una hora a 110°C.

La Figura 15, al oxinato de aluminio obtenido por precipitación convencional y secado en estufa durante tres horas a 110°C.

La Figura 16, al oxinato de aluminio obtenido por precipitación homogénea y secado en estufa durante tres horas a 135°C.

La Figura 17, al oxinato de galio obtenido por precipitación convencional y secado durante una hora a 110°C.

La Figura 18, al oxinato de galio obtenido por precipitación convencional y secado durante tres horas a 110°C.

La Figura 19, al oxinato de galio obtenido por precipitación homogénea y secado durante tres horas a 135°C.

No se ha estudiado la zona de longitudes de onda mayores a 15  $\mu$  porque aunque generalmente, hay diferencias significativas entre los espectros, las bandas de absorción en esta región son difíciles de interpretar debido a que la mayoría de ellas están asociadas a vibraciones moleculares, más complejas que las de la región estudiada.

Como puede observarse, los espectros de los quelatos son bastante parecidos entre sí, asemejándose más entre ellos que con el espectro del reactivo.

A pesar de su evidente complejidad es posible la asignación de un determinado número de bandas o zonas de absorción a grupos funcionales de las moléculas de los compuestos estudiados, como se indica en la Tabla XXXVII.

Así, en todos los espectros de los oxinatos, aparece la fuerte banda a 9  $\mu$ , observada por Charles y Freiser pero es difícil saber si esta banda se corresponde con las del espectro de la oxina a esta misma longitud de onda.

Esta banda aparece próxima a la región de longitudes de onda comúnmente asignada a las vibraciones C-O (8-8,3  $\mu$ ), lo que puede indicar que la de 9  $\mu$  que aparece en el espectro de los oxinatos puede ser característica del enlace C-O del anión oxinato, o sea debida a una vibración diatómica asociada a este grupo.

Como era de esperar en los siete espectros aparece la banda a 3030  $\text{cm}^{-1}$ , de tensión de enlaces C-H y las dos bandas de tensión de enlaces C=C entre 1500 y 1700  $\text{cm}^{-1}$  de anillos aromáticos, más intensa la banda más próxima a 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

Al contener las moléculas dos anillos aromáticos monosustituídos condensados, deben aparecer en el espectro las bandas de los anillos 1,2,3, trisustituídos. Así de

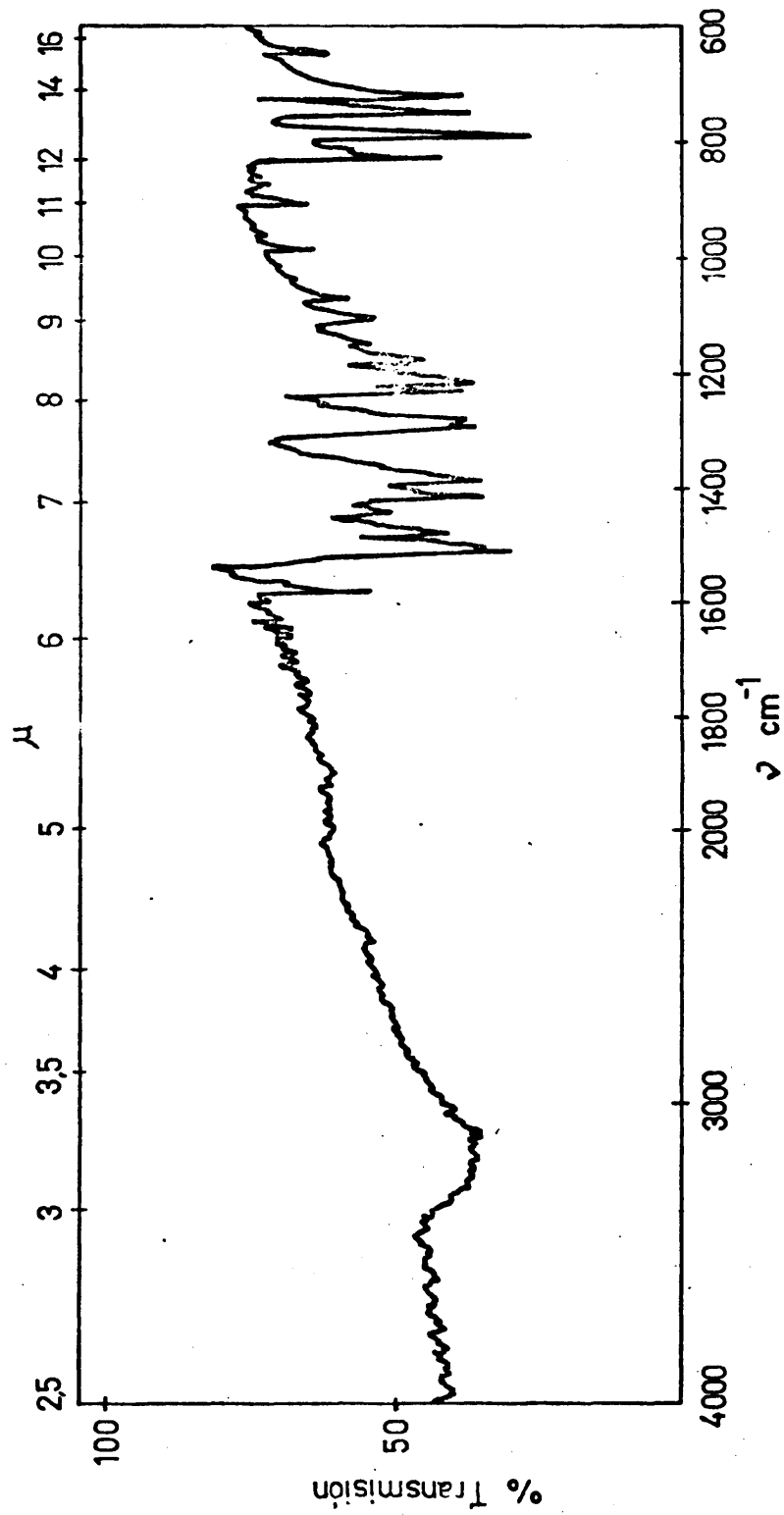


FIG 13.- Espectro infrarrojo de la oxina.



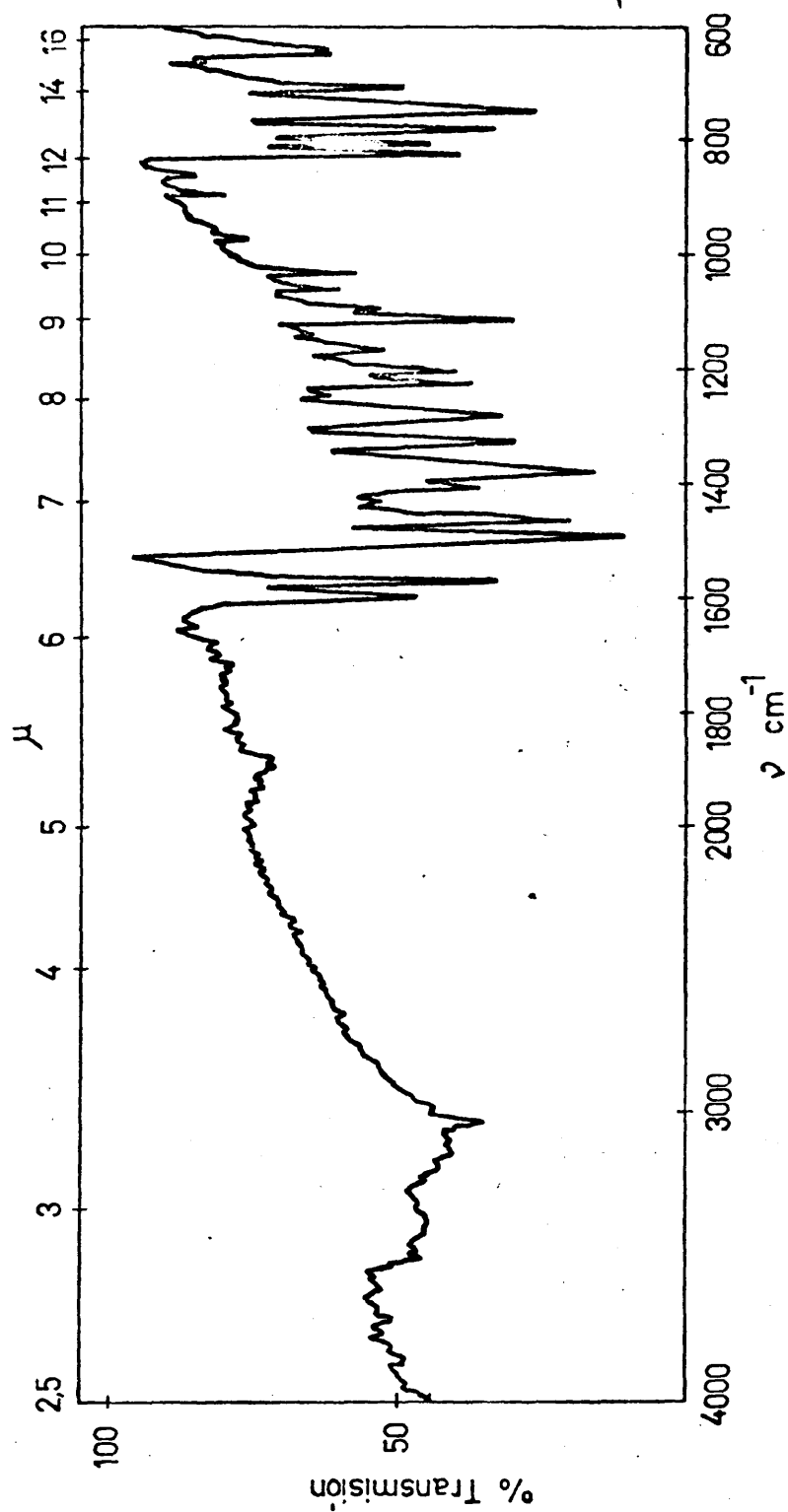


FIG 14.- Espectro infrarrojo del oxinato de aluminio obtenido por precipitación convencional.

Temperatura de secado: 110°C. Tiempo de secado: 1 hr.

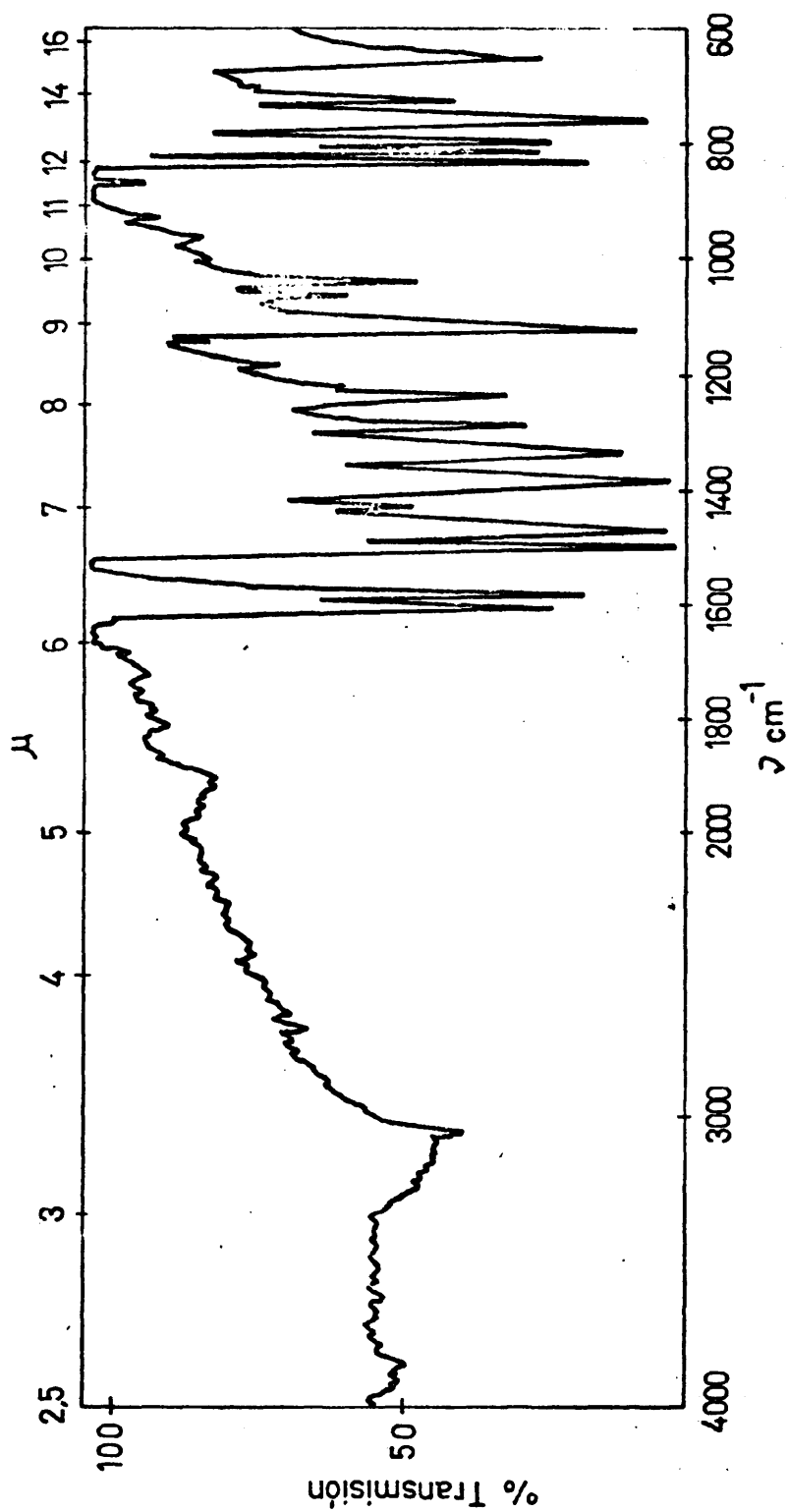


FIG 15.- Espectro infrarrojo del oxinato de aluminio obtenido por precipitación convencional.

Temperatura de secado:  $110^{\circ}\text{C}$ . Tiempo de secado: 3 hr.

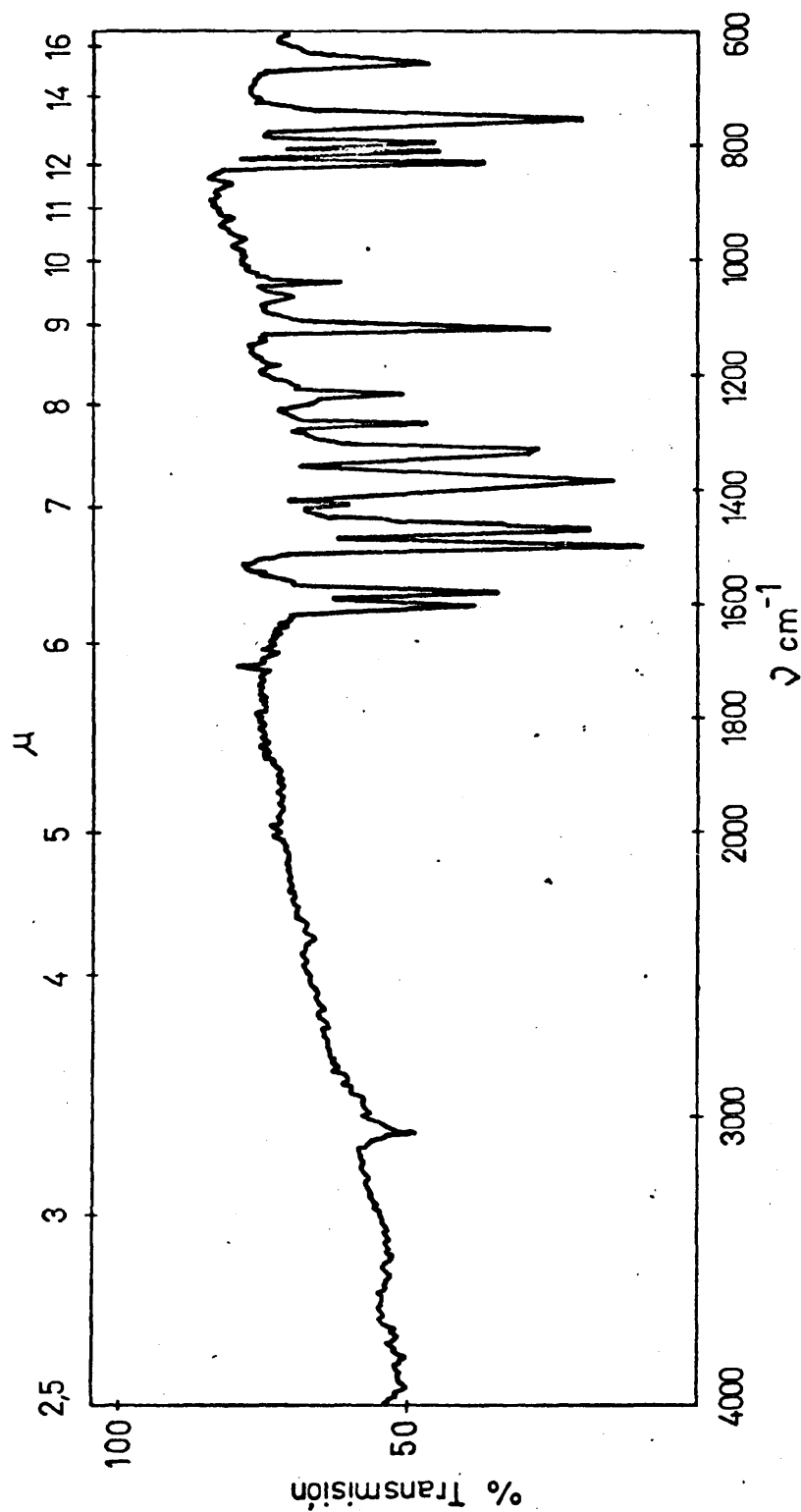


FIG 16.- Espectro infrarrojo del oxinato de aluminio obtenido por precipitación homogénea.

Temperatura de secado: 135°C. Tiempo de secado: 3 hr.

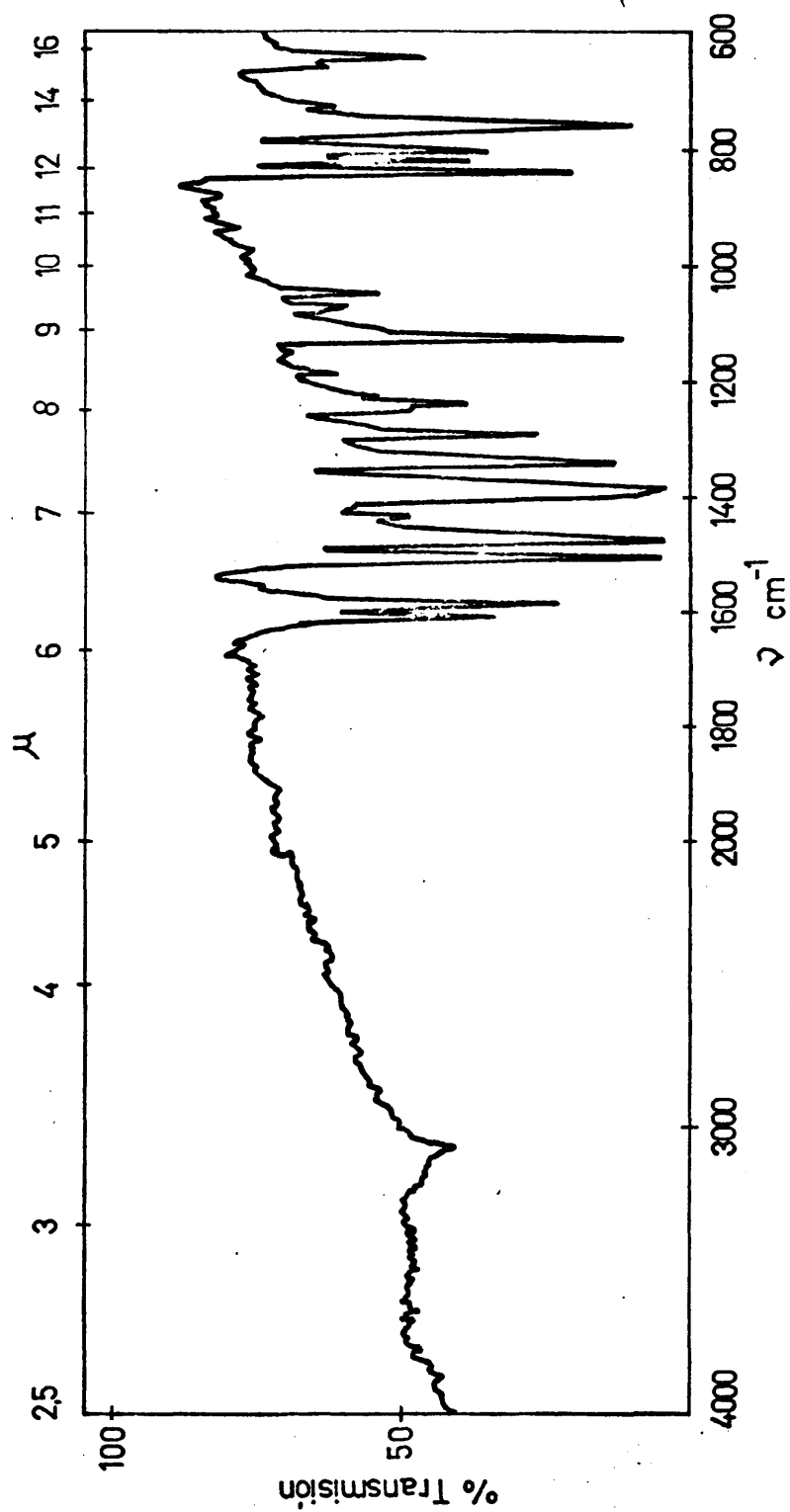


FIG 17.- Espectro infrarrojo del oxinato de galio obtenido por precipitación convencional.  
Temperatura de secado: 110 °C. Tiempo de secado: 1 hr.

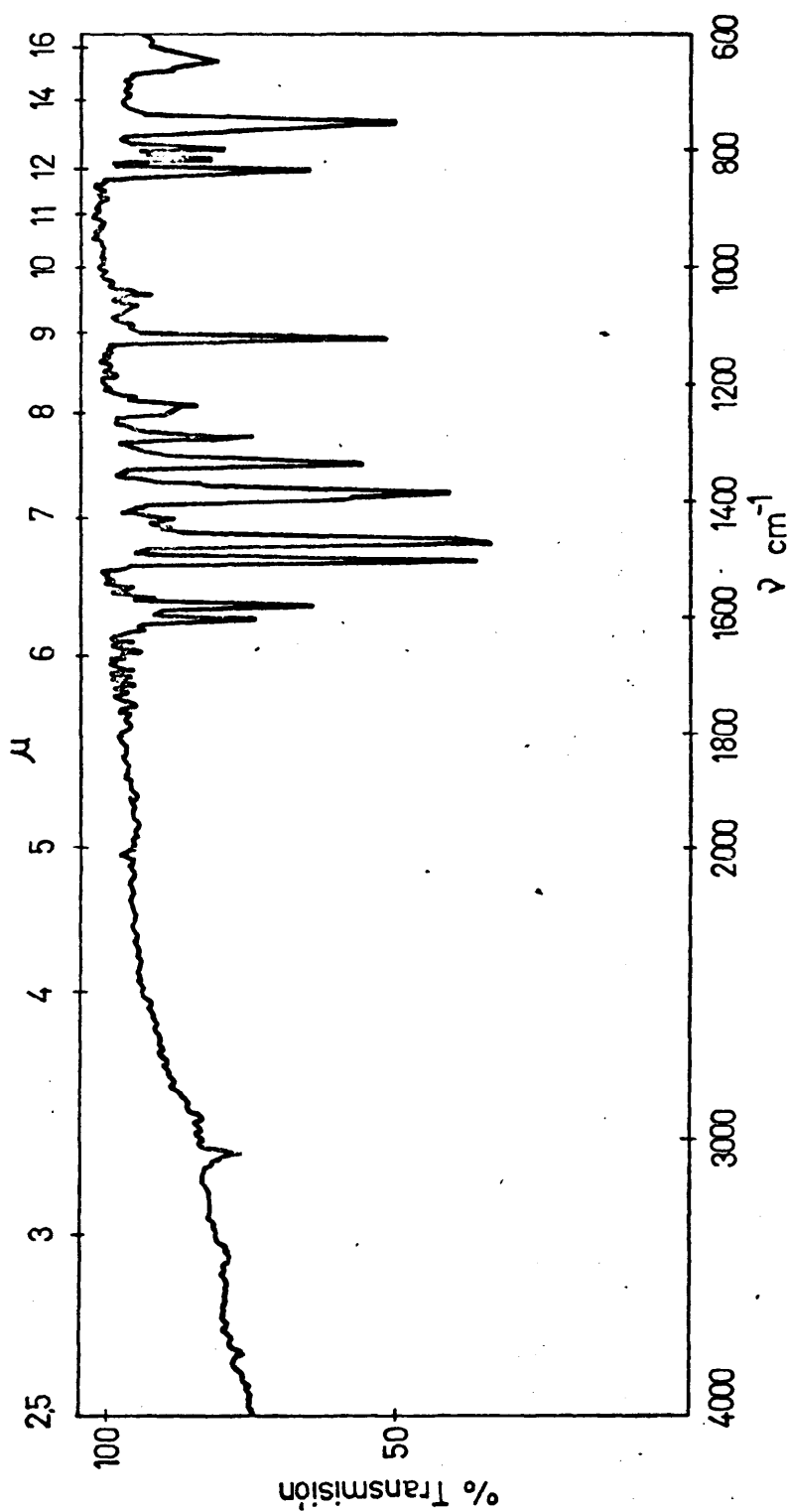


FIG18.- Espectro infrarrojo del oxinato de galio obtenido por precipitación convencional.

Temperatura de secado: 110°C. Tiempo de secado: 3 hr.

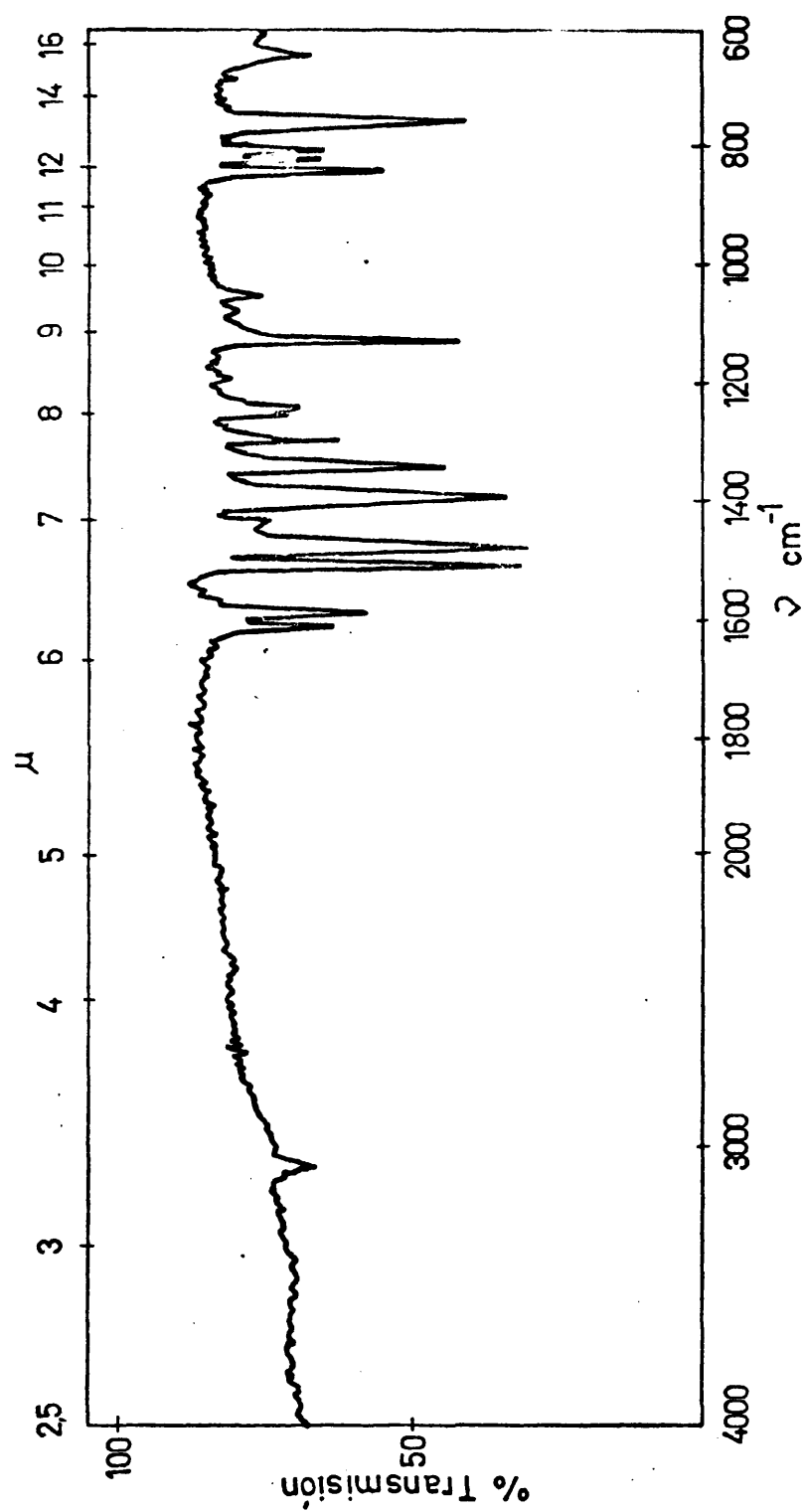


FIG 19.- Espectro infrarrojo del oxinato de galio obtenido por precipitación homogénea.

Temperatura de secado: 135°C. Tiempo de secado: 3 hr.

TABLA XXXVII

Asignación de frecuencias a grupos funcionales de las moléculas de 8-Hidroxiquinoleína e 8-Hidroxiquinoleatos

Banda o zona de absorción (cm <sup>-1</sup> )	Origen
3600-3200	Vibraciones de tensión de enlaces -OH asociados intermolecularmente y de la molécula de H <sub>2</sub> O.
3200-3000	Vibración de tensión de -OH fenólico asociado intermolecularmente.
3080-3030	Vibración de tensión de enlaces C-H aromáticos.
2000-1620	Vibración en el plano de armónicos aromáticos.
1625-1575 1527-1475	Vibraciones de tensión C=C, a menudo desdobladas. La banda a 1500 suele ser más intensa que la de 1600.
1510-1480	Vibración de tensión de C=N del anillo.
1410-1310 1230-1140	Vibraciones de tensión del enlace C-O. La banda a 1120 es característica de los iones oxinatos.
1225 - 995	Vibración de flexión en el plano de C-H.
1225-1125 1110-1070 1070-1000 1000 - 960	Vibración de flexión en el plano de C-H en derivados 1,2,3 trisustituídos.
900 - 625	Vibración de flexión fuera del plano de C-H
800 - 770 720 - 685	Vibraciones de flexión fuera del plano de C-H en derivados 1,2,3 trisustituídos

1225 a  $995\text{ cm}^{-1}$  aparecen las cuatro bandas débiles de vibraciones de flexión en el plano de enlace C-H y de 900 a  $625\text{ cm}^{-1}$ , las bandas de flexión fuera del plano del mismo enlace.

A pesar de esta posibilidad de asignación de bandas a algunos grupos funcionales de las moléculas, parece más interesante un estudio conjunto comparado de todos ellos. Como puede observarse en los espectros de las Figuras 13, 14 y 15, correspondientes a la oxina y a los oxinatos de aluminio obtenidos por precipitación convencional aparece una banda ancha alrededor de los  $3200\text{ cm}^{-1}$ , contigua a la de 3030 de anillos aromáticos, que indica la existencia de grupos -OH fenólicos en las moléculas, mientras que en la Figura 16, que corresponde al oxinato de aluminio obtenido por precipitación homogénea, esta banda ha desaparecido. Este hecho parece demostrar la existencia de cierta cantidad de oxina coprecipitada con los oxinatos obtenidos convencionalmente y no eliminada con el tiempo de secado. Además en el espectro de la Figura 14, puede observarse una banda ancha alrededor de los  $3400\text{ cm}^{-1}$ , característica de grupos OH asociados intermolecularmente o de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ .

De todo esto puede deducirse que, los dos oxinatos de aluminio obtenidos por precipitación convencional tienen oxina coprecipitada y que el secado durante una hora tiene además cierta cantidad de agua en su molécula, mientras que el obtenido por precipitación homogénea no tiene reactivo coprecipitado y el tiempo de secado ha sido suficiente para eliminar toda su humedad.

Con respecto a las Figuras 17, 18 y 19, correspondientes a los oxinatos de galio, puede observarse que en el que corresponde al oxinato obtenido por precipitación convencional y secado una hora (Figura 17), también aparece una banda ancha alrededor de los  $3200\text{ cm}^{-1}$  correspondiente a grupos -OH fenólicos, banda que ha desapareci-



do en los otros dos espectros. Este hecho parece poner de manifiesto la existencia de cierta cantidad de oxina coprecipitada con el primer compuesto y que ha sido eliminada en los otros dos con el mayor tiempo de secado, obteniéndose dos espectros exactamente iguales.

A la vista de estos resultados, parece de gran utilidad el estudio termoanalítico de estos precipitados, ya que su comportamiento frente al calor puede ayudar a esclarecer los resultados obtenidos anteriormente.

### VI.3. COMPORTAMIENTO TERMOANALITICO

#### VI.3.1. INTRODUCCION

Los precipitados de 8-hidroxiquinoleato de aluminio obtenidos por precipitación convencional han sido estudiados por termogravimetría, existiendo gran disparidad en las conclusiones dadas por los diferentes investigadores, en especial en lo referente a la temperatura de secado y descomposición.

Así, Duval y Dupuis (88) encontraron que su peso se mantiene constante entre 102° y 220°C, llegando a la conclusión de que la temperatura de secado de 110°C, recomendada por otros autores es correcta pero algo restrictiva y, además, que la destrucción total de la materia orgánica, y por tanto su paso a óxido, solamente tiene lugar por encima de los 1000°C.

También Borrel y Paris (89) por estudios termogravimétricos afirman que el oxinato de aluminio anhidro no se obtiene hasta los 135°C, y por tanto 110°C es una temperatura demasiado baja para el secado. Asimismo, afirman estos autores que el compuesto es estable hasta 375°C, por encima de los cuales hay una descomposición gradual hasta 700°C, siendo ésta, la temperatura a la que se forma el óxido de aluminio. Existe además a los 520°C una pérdida de peso que estos autores no pueden explicar. Por último afirman que no es necesario elevar la temperatura hasta

los 1000°C para destruir la materia orgánica como indican Duval y Dupuis, sino que a 700°C se obtiene la completa descomposición, argumentando que la velocidad de calentamiento utilizada por Duval y Dupuis es demasiado rápida.

En la Bibliografía se encuentran muy pocos trabajos termogravimétricos de oxinato de galio en atmósfera de oxígeno. Estos estudios son debidos principalmente a Geilmann y Wrigge (90), los cuales obtienen el oxinato por precipitación convencional. Estos autores recomiendan una temperatura de secado de 110 a 150°C pero no obstante, la curva termogravimétrica presenta una gran pérdida de peso a bajas temperaturas, no obteniéndose ningún tramo recto hasta temperaturas superiores a 180°C, lo que atribuyen a que el compuesto se sublima fácilmente, produciéndose la mayor descomposición en esta zona de temperaturas y, por tanto, no recomiendan la determinación de galio como oxinato.

Charles (91), ha realizado también un estudio termogravimétrico de varios oxinatos obtenidos por precipitación convencional y secados a temperatura ambiente durante una semana. Los termogramas se obtuvieron a la presión atmosférica en corriente de argón. Para el oxinato de galio, obtienen dos pérdidas de peso a bajas temperaturas, una caída hasta los 125°C que atribuyen a agua de hidratación y una segunda caída que atribuyen a la volatilización de la oxina formada por la hidrólisis del oxinato obtenido, no anhidro.

Con el fin de estudiar los cambios físicos que tienen lugar en el proceso de calentamiento y tratar de esclarecer la contradicción que parece existir entre estos resultados y el hecho de que el oxinato de galio obtenido por precipitación homogénea a pH 9,8, secado a 135°C, sea estable y gravimétricamente cuantitativo es por lo que se han realizado una serie de termogramas de los precipitados de los 8-hidroxiquinoleatos de aluminio y galio obtenidos

por precipitación homogénea y se han comparado con los obtenidos en las mismas condiciones por precipitación convencional.

Finalmente, se incluye también un estudio por A.T.D. de los precipitados obtenidos en las condiciones óptimas de precipitación cuantitativa.

### VI.3.2. APARATOS.

#### VI.3.2.1. Análisis termogravimétrico

La termobalanza empleada es una Chevenard, modelo n° 93 fabricada por A.D.A.M.E.L., con registro fotográfico.

Las partes esenciales de que se compone son las siguientes:

La cruz de la balanza, que en lugar de apoyarse sobre una superficie plana como en las balanzas ordinarias, está sostenida por dos alambres de wolframio de 0,05 mm de diámetro. En el extremo lleva un soporte vertical de cuarzo cuya extremidad superior termina en un anillo donde se colocan los crisoles que contienen las muestras. En el otro, un contrapeso y un pequeño espejo plano sobre el que inciden los rayos procedentes de una pequeña bombilla.

Los rayos reflejados, pasando por una abertura puntual, inciden sobre un papel fotográfico colocado alrededor de un cilindro, que da una vuelta completa en tres horas. Por encima de la abertura puntual hay una estrecha rendija que puede abrirse a voluntad y que marca sobre el termograma un trazo que corresponde a una determinada temperatura.

El calibrado se hace colocando una pesa de 100 mg sobre una pequeña plataforma fija a la varilla de cuarzo. La sensibilidad obtenida es de unos 2,4 mg/mm medido

sobre papel fotográfico, revelado y seco.

El horno vertical cilíndrico, con un tubo central de alúmina calcinada, modelo CTBUHT de 115 voltios, que puede desplazarse verticalmente por desplazamiento entre dos cilindros metálicos y que lleva un dispositivo de relojería conectado con un relais que sirve para que la elevación de la temperatura se produzca de un modo regular, a razón de 150°/hora o de 300°/hora.

La temperatura máxima alcanzada por el horno es de 1000°C. Las temperaturas se miden con un par de platino/platino-rodio cuya soldadura caliente, que va protegida por una funda de cuarzo, alcanza el nivel de la sustancia que se calienta.

#### VI.3.2.2. Análisis Térmico Diferencial

En el análisis térmico diferencial se ha empleado un horno y programador de temperatura A.D.A.M.E.L. de idénticas características al empleado para la termogravimetría.

El termopar diferencial es de Cromel-Alumen de 0,5 mm de diámetro y su límite de temperatura es de 1200°C.

El portamuestras es de alúmina y se apoya en un soporte cilíndrico.

El registro gráfico es un Metrohm Labograph E 478. Se ha usado la sensibilidad máxima y la velocidad de papel 2.

### VI.3.3. RESULTADOS Y DISCUSION

#### VI.3.3.1. 8-Hidroxiquinoleato de aluminio

##### VI.3.3.1.1. *Análisis Termogravimétrico*

Se han realizado los termogramas de los precipitados de los 8-hidroxiquinoleatos de aluminio obtenidos a pH 9,8 por precipitación homogénea, utilizando las cantidades de dos y media y tres veces la cantidad de reactivo, oxina, para la precipitación así como un termograma correspondiente al oxinato de aluminio secado al aire obtenido con dos y media veces de oxina, por ser ésta la cantidad idónea encontrada para la precipitación cuantitativa. Estos termogramas están representados en la Figura 20(\*). Asimismo, se incluyen los termogramas de la 8-hidroxiquinoleína y del oxinato de aluminio obtenido a pH 9,8 por precipitación convencional con el mismo exceso de reactivo, secado en estufa durante una hora y 3 horas.

#### TERMOGRAMA I: 8-Hidroxiquinoleína pura.

Se ha iniciado el estudio haciendo el termograma de la 8-hidroxiquinoleína, Merck, que se utiliza posteriormente como reactivo para la precipitación.

Se puede observar que a unos 100°C, empieza a descomponerse, terminando esta descomposición a 250°C, no quedando ningún residuo apreciable.

---

(\*) Los termogramas han sido realizados en la Sección de Termoanálisis y Reacciones del Estado Sólido, del Departamento de Química Analítica del C.S.I.C., dirigido por la Dra. Dña. Emilia Clavel, a quien deseo expresar mi agradecimiento.

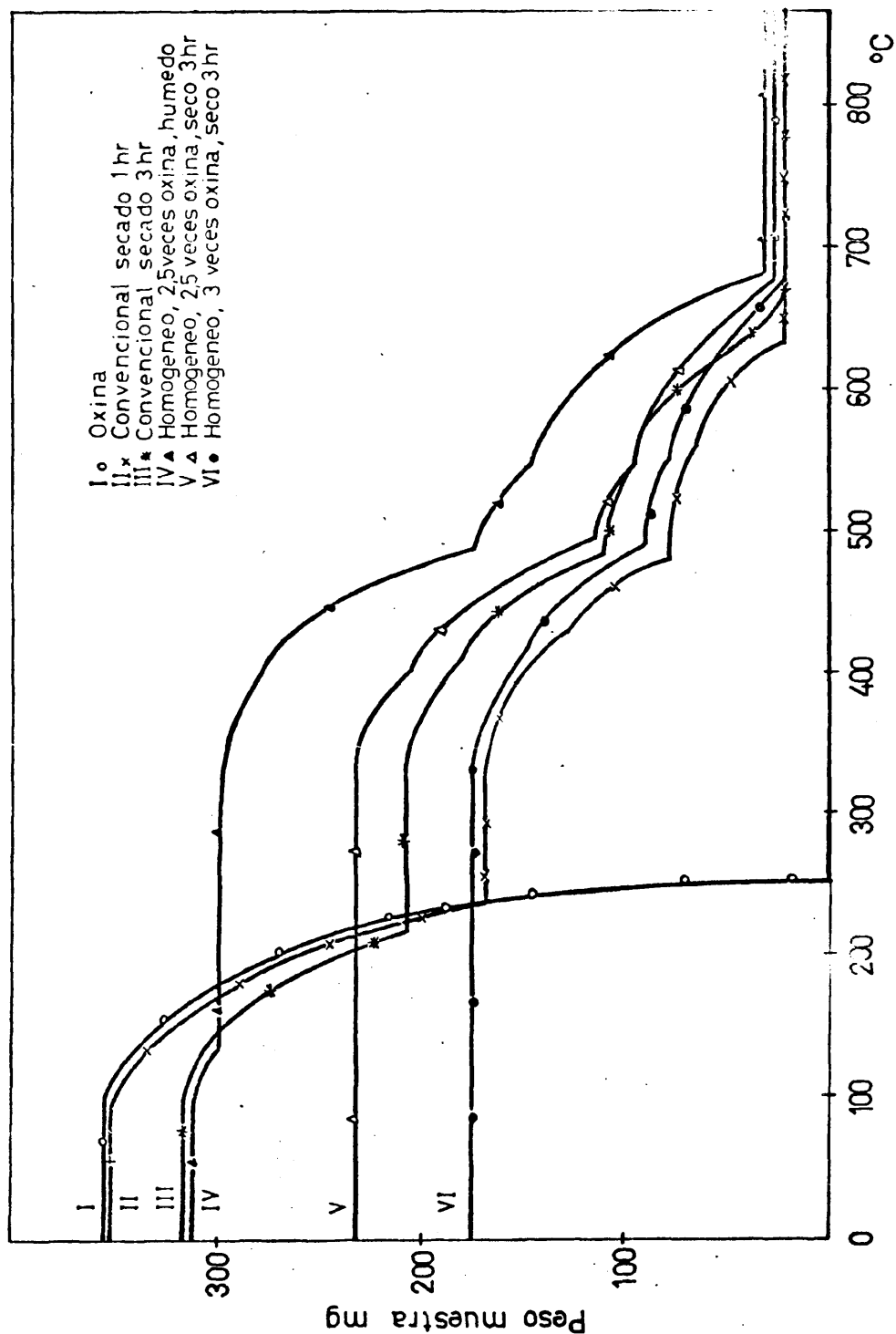
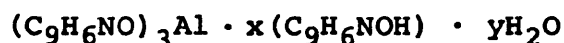


FIG 20.- Termogramas de la oxina y de los oxinatos de aluminio.

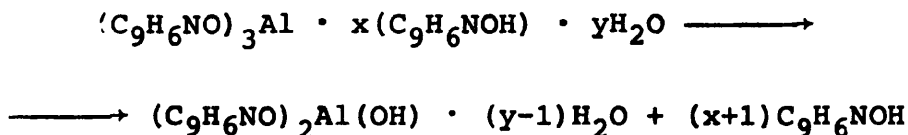
TERMOGRAMA II: 8-Hidroxiquinoleato de aluminio obtenido por precipitación convencional a pH 9,8 y secado en estufa a 110°C durante una hora.

En el análisis termogravimétrico del precipitado, secado en estufa a 110°C, durante una hora y efectuado a una velocidad de 300°/hora aparece una horizontal hasta los 100°C, por encima de esta temperatura sufre una brusca descomposición con una gran pérdida de masa que acaba a los 250°C. Esta fuerte caída se ha atribuido a la descomposición de cierta cantidad de oxina que haya podido quedar coprecipitada, ya que en este caso la precipitación es muy rápida y la cantidad de reactivo en solución es elevada. Ahora bien, calculado la cantidad de aluminio en el residuo, que debe ser de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se ha comprobado que no coincide con la cantidad de aluminio suponiendo la fórmula del compuesto formado de  $\text{Ox}_3\text{Al}$ , tanto si se mide en la muestra inicial como en el tramo recto a 250°C, obtenido después de la supuesta pérdida de la oxina coprecipitada, esto significa que la estequiometría del compuesto formado no es la esperada de oxinato de aluminio anhidro,  $\text{Ox}_3\text{Al}$ .

Por esta razón y teniendo en cuenta la magnitud de la caída, en el termograma, se ha supuesto un compuesto inicial que podría corresponder a la fórmula:



y que se descompondría según la reacción:

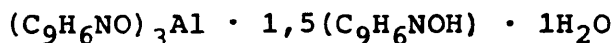


Y en la que la primera pérdida de peso sería atribuida no sólo a la volatilización de la oxina sino también a

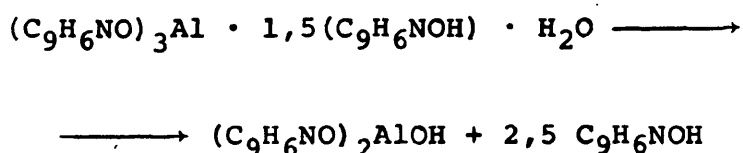


la formada por la hidrólisis de anterior reacción.

Por medidas en el termograma se ha asignado un valor para x de 1,5 y un valor para y de 1,0; por lo que el compuesto formado inicialmente puede corresponder a la fórmula química:



estable hasta aproximadamente los 100°C, a la que empieza a descomponerse según la reacción:



Con pérdida de 2,5 moléculas de oxina que corresponde a una caída en la gráfica del 51,6% de la cantidad de muestra inicial, lo que está de acuerdo con la estequiometría de la reacción.

A partir de los 250°C, el supuesto oxinato anhidro  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_2\text{AlOH}$  se mantiene estable hasta los 320°C en que empieza a descomponerse, por encima de esta temperatura hay una descomposición gradual hasta los 630°C donde se forma el óxido  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , con una caída en la gráfica del 41,7% de la cantidad de muestra inicial y también coincide con la supuesta reacción de descomposición. Esta pérdida de peso, por encima de los 250°C debe corresponder a la volatilización de los productos resultantes de la pirólisis del oxinato anhidro, en esta descomposición pueden observarse dos cambios en la pendiente de la curva, aproximadamente a 425° y a 560°C, muy ligeros y que deben corresponder a compuestos intermedios muy inestables y otro a 480°C donde el cambio de pendiente es muy pronunciado y que debe corresponder a un compuesto intermedio más estable. No se ha podido ais-

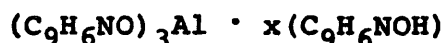
lar estos compuestos intermedios porque la descomposición de los oxinatos metálicos es un proceso complicado y no se conoce el mecanismo exacto de la descomposición, existiendo en la bibliografía de Rayos X, muy pocos datos sobre oxinatos metálicos de fórmula  $Ox_nM$  y ninguno sobre otro tipo de oxinatos.

TERMOGRAMA III: 8-Hidroxiquinoleato de aluminio obtenido por precipitación convencional a pH 9,8 y secado en estufa a 110°C durante 3 horas.

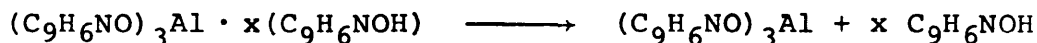
El oxinato de aluminio se ha obtenido por precipitación convencional utilizando el mismo procedimiento que en el caso anterior pero ahora el precipitado se ha secado en estufa a 110°C durante tres horas.

En análisis termogravimétrico se ha realizado a la misma velocidad, esto es a 300°/hora.

Como puede observarse en el termograma aparece una horizontal hasta los 100° y por encima de esta temperatura sufre, también, una brusca descomposición hasta aproximadamente 220°C, aunque, la pérdida de masa es considerablemente menor que en el precipitado secado una hora. Partiendo de los mismos supuestos iniciales que en el termograma precedente, se ha considerado esta caída debida a la descomposición de oxina corecipitada con el oxinato por lo que se ha calculado la cantidad de aluminio en el residuo, que debe ser de  $Al_2O_3$ , y se ha comprobado que coincide exactamente con la cantidad de aluminio suponiendo la fórmula del compuesto formado en el tramo recto de 250°C como  $Ox_3Al$ , esto significa que la estequiometría del compuesto inicialmente formado puede corresponder a la fórmula

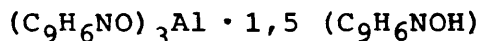


y que se descompondría hasta los 220°C, según la reacción:



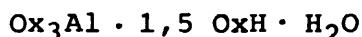
Y la primera pérdida de peso sería atribuida a la descomposición de las x moléculas de oxina.

Por medidas en el termograma se ha calculado un valor para x de 1,5; por lo que el compuesto inicialmente formado puede corresponder a la fórmula:



estable aproximadamente hasta los 100°C, temperatura a la cual empiezan a perderse las moléculas de oxina, lo que termina de producirse aproximadamente a los 220°C, lo que está de acuerdo con el Termograma I, de descomposición de la oxina.

Hay que hacer notar que el precipitado secado durante una hora se ha propuesto una fórmula inicial de



con una primera pérdida de peso que corresponde a 2,5 moléculas de oxina debidas a las 1,5 moléculas coprecipitadas y una molécula más, que corresponde a la hidrólisis del oxinato con la molécula de agua, por tanto, pérdida de 2,5 moléculas de oxina y formación del  $\text{Ox}_2\text{AlOH}$ ; ahora bien, al someter al precipitado a mayor tiempo de secado (tres horas) supone la pérdida de la molécula de agua y por tanto la imposibilidad de hidrólisis del oxinato, siendo la fórmula ahora  $\text{Ox}_3\text{Al} \cdot 1,5 \text{OxH}$  con pérdida de 1,5 moléculas de OxH al aumentar la temperatura y formación a 250°C del oxinato anhidro  $\text{Ox}_3\text{Al}$ , estable aproximadamente hasta los 320°C en que

empieza a descomponerse.

TERMOGRAMAS IV y V: 8-Hidroxiquinoleato de aluminio obtenido por precipitación homogénea a pH 9,8 con dos veces y media de oxina.

Ambos termogramas corresponden al oxinato de aluminio obtenido por precipitación homogénea a pH 9,8, utilizando dos veces y media la cantidad teórica necesaria de oxina, esto es en las condiciones idóneas obtenidas en el estudio gravimétrico; el Termograma IV corresponde al precipitado secado al aire y el Termograma V corresponde al precipitado secado en estufa durante tres horas a 135°C. Como puede observarse el precipitado retiene la humedad aún después de un prolongado secado al aire, apareciendo la horizontal de la sal anhidra a 135°C, por lo que la temperatura de 110°C no es suficiente para la desecación, además no supone ningún riesgo calentar entre 150°-200°C para llevar la desecación a punto constante ya que este oxinato es estable hasta aproximadamente los 300°C. El paso a óxido,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , se lleva a cabo entre 650° y 670°C, temperatura superior a la obtenida para el oxinato obtenido convencionalmente, lo que es lógico debido a que en la precipitación homogénea, se obtienen cristales más estables.

También aquí, se obtienen los compuestos intermedios sin identificar.

La cantidad de aluminio, obtenida en el residuo de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , a partir del Termograma es la correspondiente a la fórmula estequiométrica de  $\text{Ox}_3\text{Al}$ , con lo que puede suponerse que el compuesto formado, utilizando este método de precipitación homogénea es el oxinato de aluminio anhidro  $\text{Ox}_3\text{Al}$ , también confirmado por Infrarrojo y Composición Centesimal.

Se han realizado difractogramas de Rayos X, pero debido a la ausencia en la bibliografía de datos cristalográficos de estos oxinatos, no ha sido posible compararlos con los obtenidos aquí, razón ésta por la cual en el Apartado VI.4, se hace un amplio estudio cristalográfico de los precipitados obtenidos.

TERMOGRAMA VI: 8-Hidroxiquinoleato de aluminio obtenido por precipitación homogénea a pH 9,8, con tres veces la cantidad teórica de oxina.

Como puede observarse, la curva obtenida es semejante a las anteriores, notándose la formación del posible compuesto intermedio.

A la vista de todos estos resultados, puede observarse que concuerdan con los obtenidos en el Cálculo de la Composición Centesimal y en el Estudio por Infrarrojo, por tanto, puede admitirse que las fórmulas de  $\text{Ox}_3\text{Al} \cdot 1,5 \text{ OxH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  supuesta para el oxinato obtenido por precipitación convencional y secado una hora, la de  $\text{Ox}_3\text{Al} \cdot 1,5 \text{ OxH}$ , supuesta para el convencional secado tres horas y la de  $\text{Ox}_3\text{Al}$  para el homogéneo, son por tanto posibles.

#### VI.3.3.1.2. *Análisis Térmico Diferencial*

Para tratar de interpretar el mecanismo de descomposición de los oxinatos metálicos, se ha completado el estudio termogravimétrico de los precipitados obtenidos por precipitación homogénea a pH 9,8 utilizando dos y media veces la cantidad de oxina teórica como reactivo precipitante, por ser éste el obtenido en el estudio gravimétrico y cuya fórmula química se ha establecido como  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Al}$ .

La curva de ATD de este compuesto está representada en la Figura 21 y en la que puede apreciarse que a par-

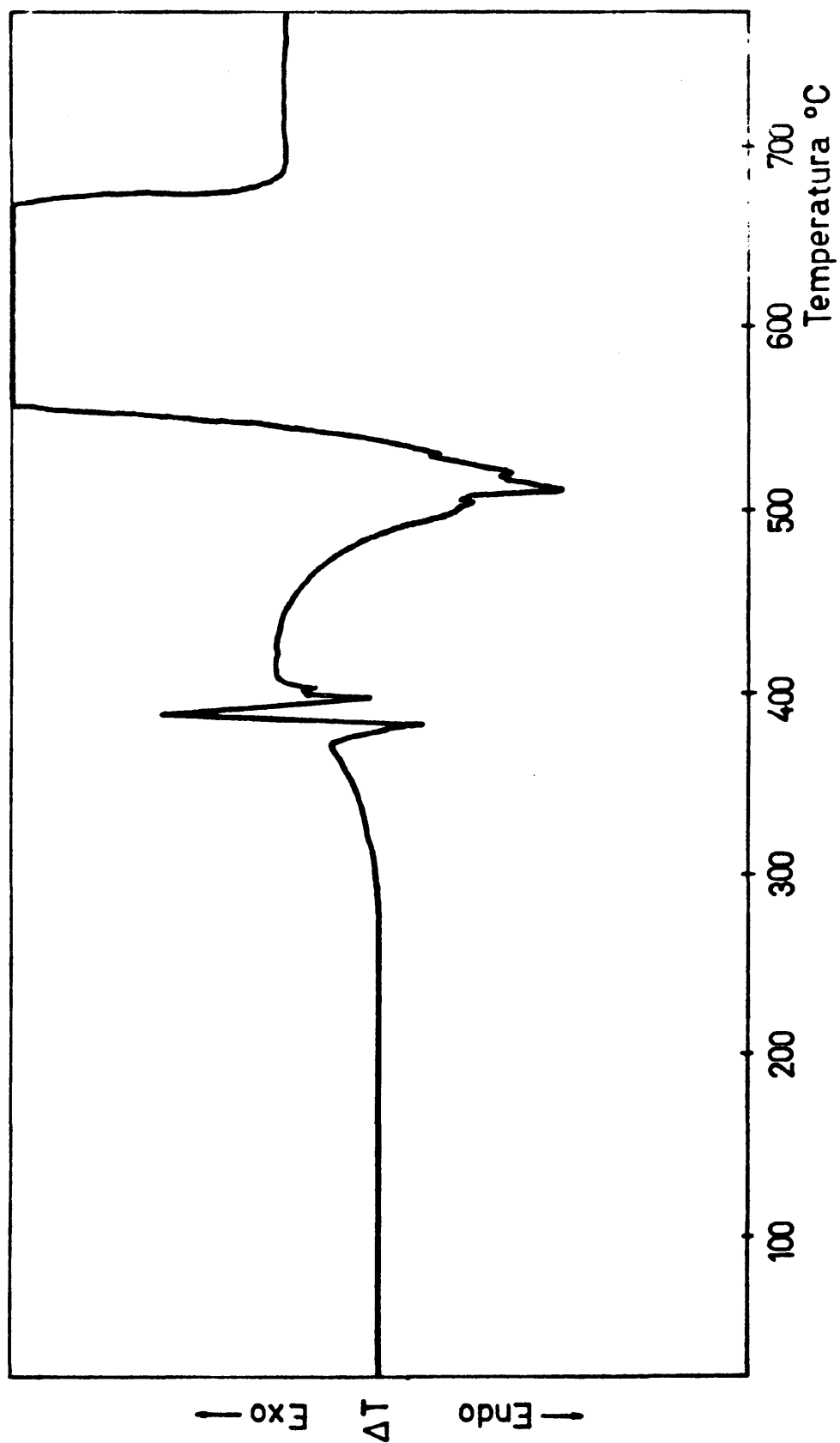


FIG 21.- Curva de ATD del oxinato de aluminio obtenido por precipitación homogénea.

tir de los 350°C, se obtienen una serie de pequeños picos endotérmicos y exotérmicos, lo que está de acuerdo con el estudio termogravimétrico, en el que se empieza a apreciar pérdida de masa aproximadamente a esta misma temperatura, coincidiendo el primer pico endotérmico, a 380°C, con el primer punto de inflexión en la curva termogravimétrica. Estos picos endotérmicos y exotérmicos pueden atribuirse a ruptura de enlaces de los compuestos intermedios formados. Puede apreciarse después un gran pico exotérmico que debe corresponder a la descomposición a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y que coincide con una gran caída en el termograma hasta aproximadamente los 680°C, temperatura a la que todo el oxinato inicial ha pasado a  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

#### VI.3.3.2. 8-Hidroxiquinoleato de galio

##### VI.3.3.2.1. *Análisis Térmico Gravimétrico*

Se ha realizado el termograma del precipitado de 8-hidroxiquinoleato de galio obtenido a pH 9,8 por precipitación homogénea utilizando dos y media veces la cantidad teórica de oxina necesaria, condiciones idóneas para la precipitación cuantitativa, y secado al aire, así como los termogramas de los precipitados de los oxinatos de galio obtenidos al mismo pH por precipitación homogénea utilizando cantidades de dos veces y media y tres veces la cantidad teórica de reactivo y secados en estufa a 135°C durante 3 horas. Se ha realizado también los termogramas de los oxinatos de galio obtenidos por precipitación convencional a pH 9,8; utilizando el mismo exceso de reactivo y secados en estufa a 110°C durante 1 hora y 3 horas. Estos termogramas están representados en la Figura 22.

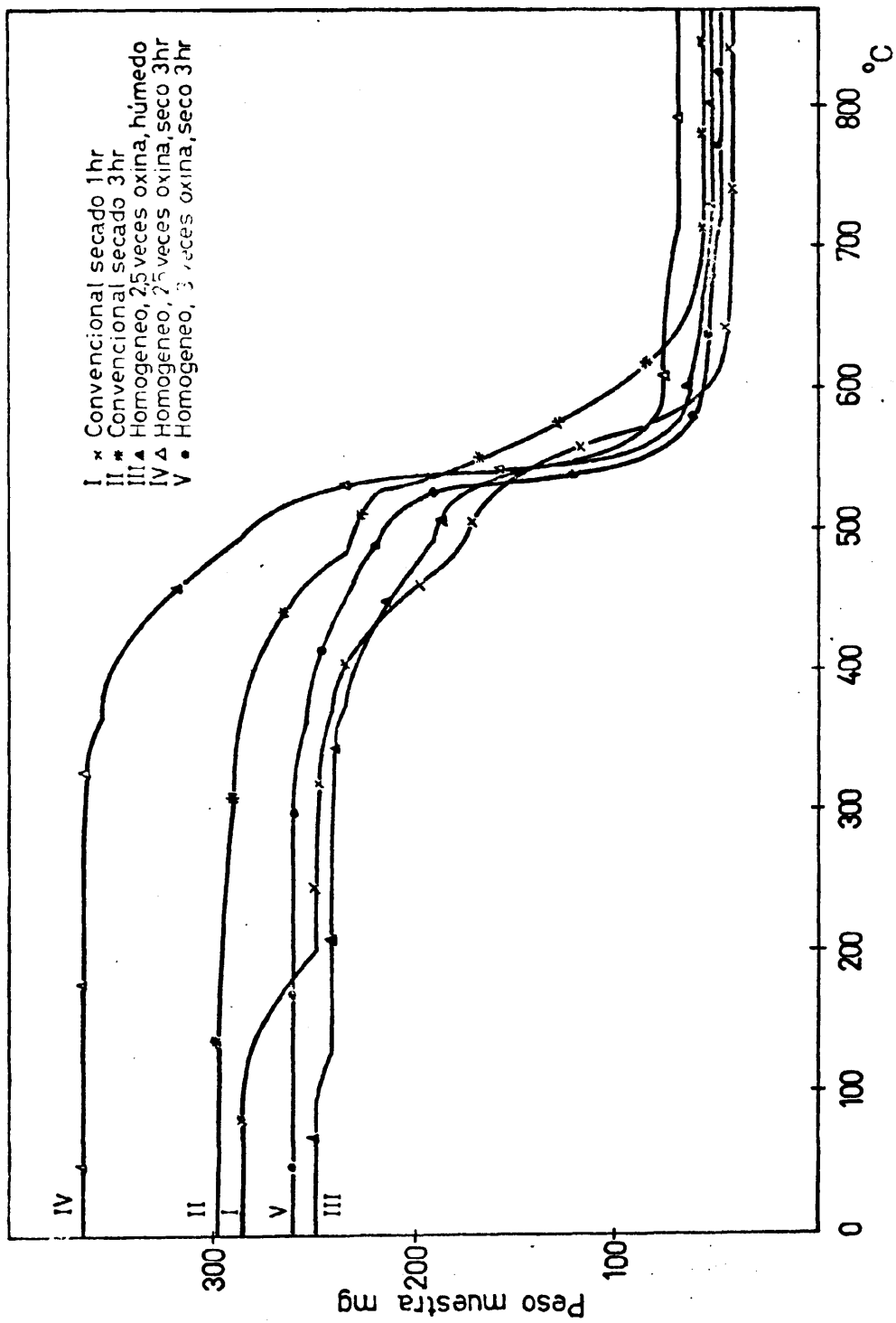
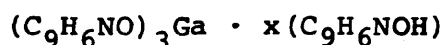


FIG 22.- Termogramas de los oxinatos de galio.

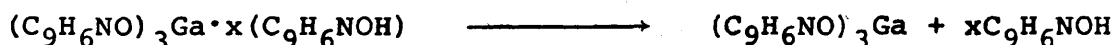


TERMOGRAMA I: 8-Hidroxiquinoleato de galio obtenido por precipitación convencional a pH 9,8 y secado en estufa a 110°C durante 1 hora.

En el análisis termogravimétrico del precipitado, secado en estufa a 110°C durante una hora, y efectuado a una velocidad de 300°/hora aparece una horizontal hasta aproximadamente los 110°C y por encima de esta temperatura sufre una brusca descomposición con una pérdida de masa que acaba a los 200°C. Se ha empezado por considerar que esta caída sea debida a la descomposición de cierta cantidad de oxina coprecipitada con el oxinato, ya que por este método la precipitación es más rápida y la cantidad de reactivo en solución es elevada. Por esta razón se ha calculado la cantidad de galio en el residuo, que debe ser de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , y se ha comprobado que coincide exactamente con la cantidad de galio en el tramo recto a 220°C, suponiendo la fórmula del compuesto formado, a esta temperatura,  $\text{Ox}_3\text{Ga}$ , lo que significa que la estequiometría del compuesto inicialmente formado puede corresponder a la fórmula:



y que se descompondría hasta los 200° según la reacción:



Atribuyendo la primera pérdida de peso a la volatilización de las  $x$  moléculas de oxina.

Por medidas en el termograma se ha calculado un valor para  $x$  de 0,5, por lo que el compuesto inicialmente formado puede corresponder a la fórmula  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Ga} \cdot 0,5(\text{C}_9\text{H}_6\text{NOH})$ , estable aproximadamente hasta los 110°C, temperatura a la cual empieza a perderse la oxina, existiendo a 210°C exclusivamente el precipitado de  $(\text{C}_9\text{H}_6\text{NO})_3\text{Ga}$ . La fórmu

la propuesta se da como aproximada debido a la no exacta reproducibilidad de esta zona del termograma, concluyendo que esta caída es debida a la pérdida de toda la oxina coprecipitada.

Es interesante hacer notar que el precipitado inicialmente formado pierde agua fácilmente, siendo suficiente una hora de secado para obtener el oxinato anhidro.

A partir de los  $250^{\circ}\text{C}$ , el supuesto oxinato anhidro,  $\text{Ox}_3\text{Ga}$ , empieza a perder peso ligeramente hasta los  $370^{\circ}\text{C}$ , en que se descompone más fuertemente. Aproximadamente a los  $475^{\circ}\text{C}$ , parece formarse un compuesto intermedio que se va descomponiendo ligeramente hasta los  $530^{\circ}\text{C}$  en que lo hace bruscamente hasta los  $690^{\circ}\text{C}$ , temperatura a la cual se ha formado el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , compuesto térmicamente estable.

No se ha podido determinar estos posibles compuestos intermedios porque el proceso de descomposición, como ya se ha hecho notar en el caso del aluminio, es complicado y desconocido y no existen datos bibliográficos de Rayos X sobre oxinatos metálicos.

**TERMOGRAMA II:** 8-Hidroxiquinoleato de galio obtenido por precipitación convencional a pH 9,8 y secado en estufa a  $110^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas.

El análisis termogravimétrico se ha realizado a la misma velocidad que en los casos anteriores.

Como puede apreciarse en el termograma, el compuesto inicialmente formado parece estable hasta aproximadamente los  $140^{\circ}\text{C}$ , temperatura a la cual empieza a perder peso ligeramente hasta los  $370^{\circ}\text{C}$  en que sufre una descomposición brusca hasta los  $480^{\circ}\text{C}$ , temperatura a la cual sufre una tenue estabilización con poca pérdida de masa hasta los  $530^{\circ}\text{C}$ , temperatura a la cual se descompone bruscamente para dar el  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  a los  $650^{\circ}\text{C}$ .

Como puede observarse, la descomposición a altas temperaturas es semejante al precipitado secado durante una hora.

Calculada la cantidad de galio en el residuo, que debe ser de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , se ha comprobado que coincide con la cantidad de galio en la muestra orifinal, si se considera que es oxinato formado es el  $\text{Ox}_3\text{Ga}$ .

Como puede observarse en el termograma que la ligera pérdida gradual de peso a bajas temperaturas parece tener un pequeño punto de inflexión aproximadamente a los  $250^\circ$ , por lo que puede suponerse que esta pequeña pérdida de masa sea debida a la volatilización de pequeñas cantidades de oxina coprecipitada y que no ha sido eliminada en las tres horas de calentamiento en la estufa.

TERMOGRAMAS III y IV: 8-Hidroxiquinoleato de galio obtenido por precipitación homogénea a pH 9,8, utilizando dos y media veces la cantidad teórica de oxina.

Los dos termogramas corresponden al precipitado de oxinato de galio obtenido por precipitación homogénea a pH 9,8 en las condiciones óptimas para la precipitación cuantitativa. El termograma III corresponde al precipitado secado al aire y el termograma IV al precipitado secado a  $135^\circ\text{C}$  durante 3 horas.

De forma semejante al caso del aluminio, puede observarse que el precipitado retiene la humedad aún después de un prolongado secado al aire, apareciendo la horizontal a  $135^\circ\text{C}$ , por lo que la temperatura de  $110^\circ$  no es suficiente para la desecación, siendo estable el precipitado hasta aproximadamente los  $310^\circ\text{C}$ . El paso a óxido,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , se produce aproximadamente a los  $720^\circ\text{C}$ , temperatura superior a la obtenida para el oxinato obtenido convencionalmente, debido a que al ser la precipitación más lenta los cristales que se obtienen son más estables.

Como puede observarse, estos termogramas tienen dos puntos de inflexión aproximadamente a 370° y a 490°C, que pueden corresponder a posibles compuestos intermedios muy inestables ya que a partir de esta última temperatura la caída es muy fuerte aunque la estabilización total como óxido no se produce hasta aproximadamente los 720-720°C.

La cantidad de galio, obtenido en el residuo, que debe ser de  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , a partir del termograma es la correspondiente a la fórmula estequiométrica de  $\text{Ox}_3\text{Ga}$ , por lo que puede suponerse que el compuesto formado utilizando este método de precipitación homogénea es el oxinato de galio anhidro,  $\text{Ox}_3\text{Ga}$ .

De modo semejante al caso del oxinato de aluminio, como no existe en la bibliografía de Rayos X datos cristalográficos de estos compuestos, se ha realizado, en el Apartado VI.4, un amplio estudio cristalográfico del precipitado obtenido.

**TERMOGRAMA V: 8-Hidroxiquinoleato de galio obtenido por precipitación homogénea a pH 9,8, utilizando tres veces la cantidad teórica de oxina.**

El precipitado obtenido se ha secado en estufa a 135°C durante tres horas y como puede observarse, el termograma que se obtiene es semejante a los anteriores obtenidos por precipitación homogénea, llegándose al  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , aproximadamente a los 720°C.

Todos estos resultados, concuerdan con los obtenidos en el Cálculo de la Composición Centesimal y en el estudio por Infrarrojo, por tanto, puede admitirse que las fórmulas de  $\text{Ox}_3\text{Ga} \cdot 0,5 \text{OxH}$ , supuesta para el oxinato obtenido por precipitación convencional y secado 1 hora y la de  $\text{Ox}_3\text{Ga}$ , supuesta para el convencional secado 3 horas y para el homogéneo, son posibles.

#### VI.3.3.2.2. *Análisis Térmico Diferencial*

Se ha completado el estudio termogravimétrico de los precipitados de oxinato de galio, obtenido por precipitación homogénea a pH 9,8; utilizando dos y media veces la cantidad teórica de oxina, gravimétricamente cuantitativo, con un estudio por ATD.

La curva de ATD de este compuesto, está representada en la Figura 23 y en la que puede apreciarse que a partir de los 350°C, se obtiene un pico exotérmico que puede atribuirse al comienzo de la descomposición del oxinato anhidro, lo que parece coincidir con el estudio termogravimétrico, en el que se empieza a apreciar pérdida de masa aproximadamente a esta temperatura. Como a 500°C comienza un gran pico exotérmico que debe corresponder a la descomposición a  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ , y que coincide con una gran caída en el termograma hasta aproximadamente los 720°C, temperatura a la cual todo el oxinato inicial ha pasado a  $\text{Ga}_2\text{O}_3$ .

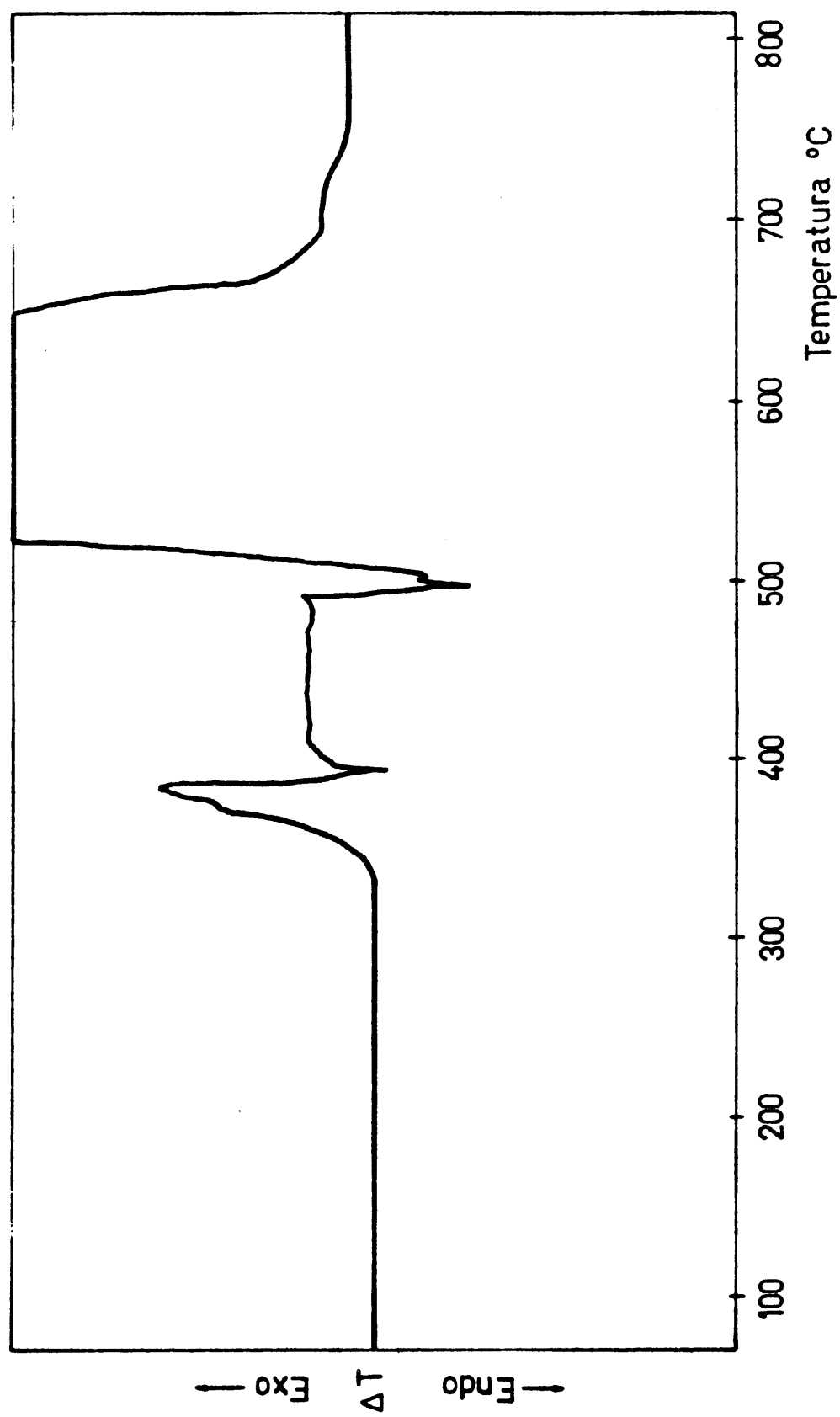


FIG 23.- Curva de A T D del oxinato de galio obtenido por precipitación homogénea.

#### VI.4. ESTRUCTURA CRISTALINA

La naturaleza cristalina de los precipitados obtenidos se ha comprobado anteriormente por Microscopía Electrónica. Por esta razón se han realizado Difractogramas de Rayos X de ellos, para poder determinar, por comparación con los ya tabulados en las Fichas A.S.T.M., la realidad de las fórmulas asignadas. Ahora bien, consultadas estas fichas, se ha comprobado que no aparecen datos de la oxina ni de estos oxinatos, así como tampoco en el Joint Committee on Powder Diffraction Standards. Es por esto, por lo que ha parecido de sumo interés, hacer un estudio cristalográfico comparativo, de los precipitados obtenidos, tanto de forma convencional como por precipitación homogénea con el fin de asignar en caso de ser posible, los Índices de Miller, el sistema cristalino, los parámetros de la celdilla unidad el Grupo Espacial de cada uno de ellos.

##### VI.4.1. OBTENCION Y MEDIDA DE DIAGRAMAS

Mediante el método de "polvo", se han realizado los difractogramas de cinco muestras. En primer lugar, el de la 8-hidroxiquinoleína Merck, que se ha utilizado como reactivo, y posteriormente de los precipitados de 8-hidroxiquinoleato de aluminio y 8-hidroxiquinoleato de galio obtenidos por precipitación convencional y por precipitación homogénea a pH = 9,8, utilizando como reactivo precipitante

una cantidad de dos veces y media la teórica de 8-hidroxi-quinoleína.

Se empleó un generador Philips P.W. 1010 y un difractómetro acoplado P.W. 1051 Philips con radiación  $K_{\alpha}$  de Cu y filtro de Ni.

Las condiciones de trabajo fueron 40 kv y 20 mA.

De la medida de los difractómetros, se obtuvo la Tabla XXXVIII, que consta de cuatro columnas para cada compuesto. En la primera columna están los ángulos  $2\theta$  correspondientes a los picos medidos en el difractograma, en la segunda los valores de los espaciados en Å, en la tercera los valores de las intensidades relativas y en la cuarta los valores de los  $\sin^2 \theta$  observados experimentalmente.

#### VI.4.2. METODO DE CALCULO

##### VI.4.2.1. Asignación de índices

El problema que se trata de resolver es el de saber qué índices de Miller le corresponden a cada una de las líneas de difracción, que aparecen en un diagrama de polvo cristalino, o lo que es lo mismo, a qué plano hkl del cristal corresponde cada una de las líneas del diagrama, determinándose al mismo tiempo el sistema cristalino a que pertenece la sustancia estudiada y los parámetros de la celdilla unidad, de la misma.

Es relativamente fácil asignar índices a diagramas de sustancias con simetría cúbica, ya que sólo se ha de determinar un parámetro. Sin embargo, es prácticamente imposible hacer lo mismo con diagramas de sustancias de simetría triclinica, en la que, como se sabe, hay seis parámetros a determinar.



TABLA XXXVIII

Medida de difractograma de Rayos X

8-HIDROXIQUINOLEINA MERCK			
$2\theta$	$d$ " Å	$I_r$	$\text{sen}^2\theta$
9,09	9,7283	24	0,00628
9,46	9,3486	100	0,00680
12,33	7,1783	21	0,01153
14,04	6,3076	70	0,01494
14,27	6,2065	89	0,01543
15,51	5,7129	22	0,01921
18,46	4,8061	3	0,02573
18,85	4,7075	13	0,02682
19,83	4,4770	6	0,02965
23,36	3,8079	72	0,04098
24,72	3,6014	5	0,04582
25,58	3,4822	10	0,04901
25,85	3,4465	11	0,05003
27,03	3,2986	2	0,05462
28,07	3,1787	24	0,05881
28,43	3,1393	17	0,06030
28,67	3,1136	14	0,06130
31,15	2,8711	45	0,07209
32,04	2,7934	2	0,07616
33,03	2,7119	2	0,08081
38,06	2,3642	7	0,10632
40,19	2,2437	4	0,11805
42,77	2,1142	5	0,13296
43,76	2,0686	2	0,13888
45,30	2,0018	1	0,14830
45,97	1,9742	2	0,15248
46,42	1,9561	2	0,15532
47,68	1,9073	1	0,16336
53,22	1,7211	2	0,20063
54,27	1,6902	2	0,20802

TABLA XXXVIII (Continuación)  
Medida de difractograma de Rayos X

8-Hidroxiquinoleato de aluminio Precipitación Convencional				8-Hidroxiquinoleato de aluminio Precipitación Homogénea			
$2\theta$	$d$ Å	$I_r$	$\text{sen}^2\theta$	$2\theta$	$d$ Å	$I_r$	$\text{sen}^2\theta$
6,32	13,9850	8	0,00304	6,24	14,1640	40	0,00296
7,34	12,0430	13	0,00410	7,23	12,2260	57	0,00398
7,86	11,2480	21	,00470	7,74	11,4220	100	0,00456
9,34	9,4685	52	0,00663	11,12	7,9565	36	0,00939
11,16	7,9281	11	0,00945	12,54	7,0641	49	0,01191
12,04	7,3566	9	0,01099	13,81	6,4121	12	0,01445
12,19	7,2604	15	0,01127	14,66	6,0422	15	0,01628
12,67	6,9864	11	0,01218	15,05	5,8865	10	0,01715
13,98	6,3345	100	0,01481	15,70	5,6442	50	0,01865
15,26	5,8060	21	0,01763	16,61	5,3370	13	0,02086
15,79	5,6123	18	0,01887	17,86	4,9662	65	0,02410
16,86	5,2584	7	0,02149	19,00	4,6707	10	0,02724
17,90	4,9552	13	0,02420	19,66	4,5177	13	0,02912
18,62	4,7652	6	0,02618	20,77	4,2765	6	0,03249
19,13	4,6393	4	0,02762	22,17	4,0095	8	0,03697
19,67	4,5131	6	0,02918	22,99	3,8683	38	0,03971
23,14	3,8436	34	0,04023	23,62	3,7666	20	0,04189
24,39	3,6494	13	0,04462	24,32	3,6612	14	0,04433
25,46	3,4984	17	0,04255	24,50	3,6332	16	0,04502
26,95	3,3082	11	0,05430	24,69	3,6057	20	0,04571
27,90	3,1977	24	0,05812	25,15	3,5408	13	0,04740
29,00	3,0789	4	0,06269	27,11	3,2891	5	0,05493
29,72	3,0057	3	0,06577	28,07	3,1798	10	0,05877
30,90	2,8938	3	0,07097	29,07	3,0727	9	0,06294
37,88	2,3744	5	0,10538	29,90	2,9892	3	0,06651
47,37	1,9194	4	0,16135	33,38	2,6850	3	0,08241
49,31	1,8480	4	0,17400	36,62	2,4538	3	0,09870
				40,95	2,2043	6	0,12230
				43,87	2,0637	8	0,13954

TABLA XXXVIII (Continuación)

Medida de difractograma de Rayos X

8-Hidroxiquinoleato de galio Precipitación Convencional				8-Hidroxiquinoleato de galio Precipitación Homogénea			
$2\theta$	$d$ Å	$I_r$	$\sin^2\theta$	$2\theta$	$d$ Å	$I_r$	$\sin^2\theta$
6,23	14,1860	32	0,00295	6,25	14,1410	37	0,00297
7,25	12,1930	51	0,00400	7,28	12,1420	54	0,00403
7,72	11,4510	90	0,00453	7,80	11,3340	100	0,00463
11,14	7,9423	54	0,00942	11,18	7,9139	47	0,00949
12,54	7,0585	52	0,01193	12,57	7,0419	47	0,01198
13,79	6,4214	27	0,01441	13,83	6,4029	27	0,01450
14,13	6,2676	26	0,01513	14,70	6,0254	22	0,01637
15,00	5,4060	81	0,01704	15,00	5,9060	12	0,01704
15,29	5,7946	63	0,01770	15,72	5,6371	33	0,01970
15,64	5,6657	74	0,01851	16,80	5,2771	13	0,02134
16,89	5,2491	37	0,02157	17,88	4,9607	35	0,02415
17,83	4,9745	37	0,02402	19,62	4,5245	20	0,02903
19,57	4,5359	20	0,02883	22,18	4,0077	12	0,03700
23,00	3,8667	100	0,03975	22,97	3,8717	23	0,03965
23,51	3,7839	43	0,04150	23,52	3,7823	13	0,04154
24,17	3,6821	34	0,04383	24,30	3,6627	8	0,04430
24,62	3,6158	41	0,04545	24,65	3,6115	12	0,04556
25,07	3,6519	27	0,04710	25,15	3,5408	7	0,04740
27,83	3,2056	10	0,05783	27,90	3,1977	3	0,05812
28,04	3,1821	12	0,05869	29,10	3,0665	4	0,06320
31,95	2,8010	7	0,07574	31,18	2,8684	2	0,07223
33,28	2,6921	6	0,08200	32,10	2,7883	2	0,07644
33,81	2,6511	5	0,08456	33,35	2,6866	2	0,08234
39,19	2,2986	6	0,11247	36,50	2,4616	4	0,09807
40,35	2,2352	7	0,11895	41,85	2,1585	4	0,01275
43,27	2,0909	7	0,13593	43,90	2,0623	4	0,13972

Entre los métodos analíticos para la asignación de índices se va a aplicar el método de Ito (92), en el que se obtiene una relación entre los espaciados, los parámetros de la celdilla unidad y los índices de Miller. Sin embargo, para mayor comodidad en el cálculo se halla la relación entre los  $\text{sen}^2\theta$  (en vez de los espaciados "d"), los índices de Miller y los parámetros de la celdilla unidad.

Una vez en posesión de los valores de  $\text{sen}^2\theta$ , el siguiente paso es intentar ajustar estos datos a la celdilla unidad más simple, esto es, a la cúbica. Si falla esta prueba, se trata de ajustarlos a la celdilla tetragonal. Y así sucesivamente.

Se ha empezado por hallar las relaciones entre los índices de Miller, los parámetros de la celdilla unidad y los espaciados para los sistemas cúbico, tetragonal y ortorrómico, que se pueden deducir al mismo tiempo.

Supongamos un plano hkl. De la Figura 24, en la que está representado un plano hkl de la celdilla ortorrómica, se deduce:

$$d = \frac{a}{h} \cos \widehat{MOX}$$

$$d = \frac{b}{k} \cos \widehat{MOY}$$

$$d = \frac{c}{l} \cos \widehat{MOZ}$$

Elevando al cuadrado las tres igualdades y sumando se tiene:

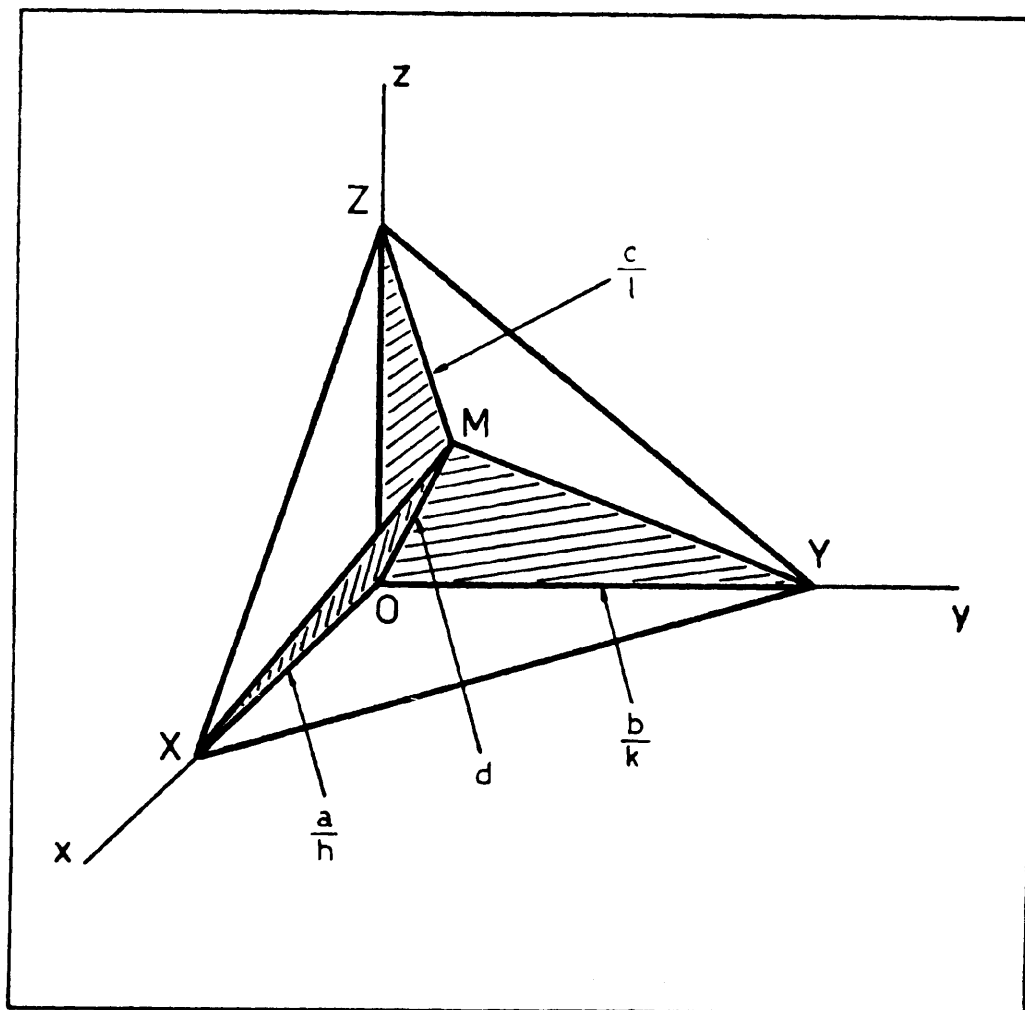


FIG 24.- Plano  $h,k,l$  de una celdilla ortorr6mbica.

$$\left. \begin{aligned} \frac{d^2 h^2}{a^2} &= \cos^2 \widehat{MOX} \\ \frac{d^2 k^2}{b^2} &= \cos^2 \widehat{MOY} \\ \frac{d^2 l^2}{c^2} &= \cos^2 \widehat{MOZ} \end{aligned} \right\} d^2 \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = 1$$

Si en esta expresión, se sustituye  $d = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}$   
pues  $\lambda = 2 d \sin \theta$ , se tiene:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = \frac{\lambda^2}{4} \left( \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \right) = \frac{\lambda^2}{4a^2} h^2 + \frac{\lambda^2}{4b^2} k^2 + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2$$

Haciendo:

$$\frac{\lambda^2}{4a^2} = A \quad ; \quad \frac{\lambda^2}{4b^2} = B \quad ; \quad \frac{\lambda^2}{4c^2} = C$$

se tiene para el sistema ortorrómbico:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2$$

Para el tetragonal:

$$\sin^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2) + Cl^2$$

ya que  $a = b$ .

Y para el cúbico:

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2 + l^2)$$

pues  $a = b = c$ .

En el sistema exagonal se obtiene:

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + hk + k^2) + Cl^2$$

siendo:

$$A = \frac{\lambda^2}{3a^2} \quad \text{y} \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

Al examinar los diagramas de difracción de polvo cristalino es necesario tener en cuenta las ausencias de reflexiones.

Estas pueden ser: accidentales y sistemáticas.

Las primeras son debidas a que las reflexiones en cuestión son de intensidad tan insuficiente que no se ven sobre el fondo de la película aunque el porcentaje de éstas no excede normalmente del 20% de las reflexiones que deben aparecer en un diagrama.

Las ausencias sistemáticas, se originan porque, en la mayoría de los grupos espaciales, ciertas reflexiones no pueden aparecer por razones de simetría. Por ejemplo, una celdilla centrada en el cuerpo sólo mostrará reflexiones del tipo  $hkl$ , cuando  $h + k + l = 2n$  (par). Estas condiciones son impuestas por el factor de estructura.

#### VI.4.2.2. Determinación del sistema cristalino

Para la determinación del sistema cristalino y la asignación de índices de Miller, se ha aplicado, como se ha dicho anteriormente, el método de Ito (92), relacionando los  $\text{sen}^2 \theta$  con los parámetros de la celdilla unidad.

##### VI.4.2.2.1. *Sistema cúbico*

La ecuación que debe cumplirse en este sistema es:

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2 + l^2)$$

Que relaciona los índices de Miller con los parámetros de la celdilla unidad y los espaciados para este sistema.

Para comprobar si los precipitados pertenecen a este sistema, se han dividido los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales por el valor del  $\text{sen}^2 \theta$  experimental más pequeño para ver si cumplen la secuencia de alguna de las redes cúbicas (primitiva, centrada en las caras y centrada en el cuerpo) y que están en la Tabla XXXIX, ya que se supone que el primer valor de  $\text{sen}^2 \theta = \text{sen}^2 \theta_{100} = A_0$ .

Estos cocientes están en la Tabla XL y como se puede ver no coinciden con ninguna de las tres secuencias del sistema cúbico.

##### VI.4.2.2.2. *Sistema tetragonal*

Como en el sistema tetragonal debe cumplirse que  $a = b$ , la ecuación para este sistema será:

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2) + Cl^2$$



TABLA XXXIX

Valores de  $(h^2 + k^2 + l^2)$  para el sistema cúbico

Cúbico Primitico	Cúbico centrado en las caras	Cúbico centrado en el cuerpo	Números prohibidos
1			
2		2	
3	3		
4	4		
5			
6		6	
			7
8	8	8	
9			
10		10	
11	11		
12	12	12	
13			
14		14	
			15
16	16	16	
17			
18		18	
19	19		
20	20	20	
21			
22		22	
			23
24	24	24	
25			

TABLA XL

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} / A_0$$

8-Hidroxi- quinolefina Merck	8-Hidroxi- noleato de aluminio convencional	8-Hidroxi- noleato de aluminio homogéneo.	8-Hidroxi- noleato de galio convencional	8-Hidroxi- noleato de galio homogéneo
$\text{sen}^2 \theta_{hkl}$ 0,00628	$\text{sen}^2 \theta_{hkl}$ 0,00304	$\text{sen}^2 \theta_{hkl}$ 0,00296	$\text{sen}^2 \theta_{hkl}$ 0,00295	$\text{sen}^2 \theta_{hkl}$ 0,00297
1,08	1,35	1,34	1,35	1,35
1,83	1,54	1,54	1,53	1,56
2,37	2,18	3,17	3,19	3,19
2,37	3,10	4,02	4,04	4,03
2,45	3,61	4,88	4,88	4,88
2,89	3,70	5,50	5,13	5,51
4,09	4,00	5,79	5,78	5,73
4,27	4,87	6,30	6,00	6,29
4,72	5,79	7,04	6,27	7,18
6,52	6,20	8,14	7,31	8,13
7,29	7,06	9,20	8,14	9,77
7,80	7,90	9,84	4,79	12,45
7,96	8,69	10,98	13,47	13,35
8,69	9,08	12,49	14,07	13,98
9,36	9,59	13,49	14,86	14,91
9,60	13,23	14,15	15,41	15,34
9,76	14,67	14,97	15,97	15,96
11,47	15,99	15,21	19,60	19,57
12,12	17,86	15,44	19,89	21,28
12,86	19,11	16,01	25,67	24,32
16,92	20,62	18,55	27,80	25,74
18,79	21,63	19,85	28,66	27,72
21,17	23,34	21,26	38,13	33,02
22,11	34,66	22,46	40,32	42,94
23,61	54,66	27,83	46,08	47,04
24,28	53,07	33,34		
24,73	57,23	41,31		
26,01		47,14		
31,94				
33,12				

Se plantea el problema de encontrar los valores de A y C, que combinados con los valores de hkl den valores de  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  teóricos, que deben coincidir con los  $\text{sen}^2 \theta_{h,k,l}$  experimentales.

Si se hace en la ecuación anterior  $l = 0$ , ésta se reduce a:

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2)$$

y así al dar valores a h y k, se tiene que:

$$\begin{array}{ll} q_1 = \text{sen}^2 \theta_{100} = A & q_5 = \text{sen}^2 \theta_{220} = 8 A \\ q_2 = \text{sen}^2 \theta_{110} = 2A & q_6 = \text{sen}^2 \theta_{300} = 9 A \\ q_3 = \text{sen}^2 \theta_{200} = 4A & q_7 = \text{sen}^2 \theta_{310} = 10 A \\ q_4 = \text{sen}^2 \theta_{210} = 5A & q_8 = \text{sen}^2 \theta_{320} = 13 A \end{array}$$

Si se hallan las razones  $q_2/q_1$ ,  $q_3/q_2$ ,  $q_5/q_3$ ,  $q_7/q_4$ , se observará que estas razones son iguales a dos. Debe cumplirse, además, la secuencia 1,2,4,5, 8,9,10, etc. ... que resulta de dividir todos los valores de  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  por el  $\text{sen}^2 \theta_{100} = A$ .

Si dos líneas tienen una razón de  $\text{sen}^2 \theta \ q_2/q_1 = 2$  es posible que los índices puedan ser los de  $q_1(100)$  y los de  $q_2(110)$  ó (110) y (200) respectivamente. Si se supone que la  $q_1$  tiene índices (100),  $\text{sen}^2 \theta_{100} = A$ . Se confirma esta suposición calculando los  $\text{sen}^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2)$  y comprobando que estos valores se encuentran en los valores de  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  obtenidos experimentalmente en el diagrama de difracción. Si esto se verifica, se puede calcular C de la siguiente forma:

La expresión de  $\text{sen}^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + k^2) + Cl^2$ , se puede poner:

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} - A(h^2 + k^2) = Cl^2$$

Dando valores a  $hkl$ , se obtiene:

$$\text{sen}^2 \theta_{101} - A = C$$

$$\text{sen}^2 \theta_{111} - 2A = C$$

$$\text{sen}^2 \theta_{201} - 4A = C$$

Por tanto, si de cada valor de  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  se sustraen sucesivamente  $A$ ,  $2A$ ,  $4A$ , etc. ..., el valor que se repite en todas las columnas será  $C$ .

Calculando  $A$  y  $C$ , se pueden determinar los  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  teóricos que deben coincidir con los  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  experimentales.

En nuestro caso, se ha empezado por buscar la razón dos, entre los  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  experimentales. Estos cocientes están en la Tabla XLI.

En segundo lugar, se ha buscado un  $A$  que al dividir por él, todos los  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  experimentales se obtenga la secuencia de este sistema, pero no se ha podido encontrar ningún  $A$  que cumpla esto, excepto para el 8-hidroxiquinoleato de galio homogéneo que, eligiendo un  $A = 0,00212$ , se obtiene una secuencia muy parecida a la buscada, por lo que, aceptado este valor para  $A$ , se ha pasado a calcular el parámetro  $C$  para después estudiar la coincidencia de los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales con los  $\text{sen}^2 \theta$  teóricos.

El valor de  $C$ , será el que se repita más frecuentemente en la Tabla XLII.

Como puede verse este valor corresponde a  $C = 0,01244$ .

TABLA XLI

8-Hidroxiquinoleína Merck	8-Hidroxiquinoleato de aluminio convencional	8-Hidroxiquinoleato de aluminio homogéneo	8-Hidroxiquinoleato de galio convencional	8-Hidroxiquinoleato de galio homogéneo
0,01153/0,00628 = 1,83	0,00663/0,00304 = 2,20	0,00939/0,00456 = 2,05	0,00442/0,00453 = 2,07	0,00949/0,00403 = 2,35
0,01498/0,00628 = 2,19	0,00945/0,00470 = 2,01	0,01865/0,00939 = 1,98	0,01951/0,00942 = 1,96	0,00949/0,00463 = 2,04
0,02573/0,01153 = 2,23	0,01481/0,00663 = 2,23	0,02086/0,00939 = 2,22	0,02157/0,01193 = 2,01	0,01870/0,00949 = 1,97
0,02965/0,01494 = 1,98	0,01887/0,00945 = 2,19	0,02410/0,01191 = 2,02	0,02888/0,01441 = 2,00	0,02134/0,01198 = 1,78
0,04098/0,01821 = 2,25	0,02149/0,01099 = 1,95	0,02912/0,01445 = 2,01	0,04383/0,02157 = 2,03	0,02415/0,01198 = 2,01
0,05003/0,02573 = 1,94	0,02420/0,01218 = 1,98	0,03249/0,01628 = 1,99	0,05783/0,02888 = 2,00	0,02903/0,01637 = 2,00
0,05462/0,02682 = 2,03	0,02918/0,01481 = 1,97	0,03697/0,01715 = 2,15	0,08200/0,04150 = 1,97	0,03700/0,01870 = 1,98
0,06030/0,02965 = 2,03	0,04462/0,02149 = 2,07	0,03971/0,02086 = 2,12	0,08456/0,04710 = 1,88	0,03965/0,02134 = 1,85
0,08081/0,04098 = 1,97	0,04855/0,02420 = 2,00	0,03971/0,02086 = 1,90	0,11247/0,05783 = 1,96	0,04154/0,02134 = 1,94
0,10632/0,05003 = 2,12	0,05812/0,02918 = 1,99	0,04189/0,02086 = 2,00	0,11897/0,05869 = 2,02	0,04430/0,02415 = 1,83
0,11805/0,05462 = 2,16	0,10538/0,05430 = 1,94	0,05493/0,02724 = 2,01		0,04556/0,02415 = 1,88
0,13296/0,06130 = 2,16		0,06651/0,03249 = 2,04		0,04740/0,02415 = 1,96
0,14830/0,07209 = 2,05		0,08243/0,04189 = 1,96		0,05812/0,02900 = 2,18
0,15248/0,07616 = 2,00		0,09870/0,04740 = 2,08		0,06320/0,02900 = 2,18
0,16336/0,08081 = 2,02		0,12230/0,06294 = 1,94		0,07223/0,03700 = 1,95
0,20802/0,10632 = 1,95		0,13954/0,06651 = 2,09		0,07644/0,03465 = 1,92
				0,08234/0,04154 = 1,98
				0,09807/0,04430 = 2,21
				0,12755/0,05812 = 2,19
				0,13972/0,06320 = 2,21

TABLA XLII

$q_1$	- A	-2A	-4A	-5A	-8A	-9A
	0,00212	0,00424	0,00848	0,01060	0,01696	0,01908
0,00297	0,00085					
0,00403	0,00191					
0,00463	0,00251	0,00039				
0,00949	0,00737	0,00525	0,00101			
0,01198	0,00986	0,00774	0,00350	0,00138		
0,01450	0,01238	0,01026	0,00602	0,00390		
0,01637	0,01425	0,01213	0,00789	0,00577		
0,01704	0,01492	0,01280	0,00856	0,00644	0,00007	
0,01870	0,01658	0,01446	0,01022	0,00810	0,00173	
0,02134	0,01922	0,01710	0,01286	0,01074	0,00437	0,00225
0,02415	0,02203	0,01991	0,01567	0,01355	0,00718	0,00506
0,02903	0,02691	0,02479	0,02055	0,01843	0,01206	0,00994
0,03700	0,03488	0,03276	0,02852	0,02640	0,02003	0,01791
0,03965	0,03753	0,03541	0,03117	0,02905	0,02268	0,02056
0,04154	0,03942	0,03730	0,03306	0,03094	0,02457	0,02245
0,04430	0,04218	0,04006	0,03582	0,03370	0,02733	0,02521
0,04556	0,04344	0,04132	0,03708	0,03496	0,02859	0,02647
0,04740	0,04528	0,04316	0,03892	0,03680	0,03043	0,02831
0,05812	0,05600	0,05388	0,04964	0,04752	0,04115	0,03903
0,06320	0,06108	0,05896	0,05472	0,05260	0,04623	0,04411
0,07223	0,07011	0,06799	0,06375	0,06163	0,05526	0,05314
0,07644	0,07432	0,07220	0,06796	0,06584	0,05947	0,05734
0,08234	0,08022	0,07810	0,07386	0,07174	0,06537	0,06325
0,09807	0,09595	0,09383	0,08959	0,07470	0,08110	0,07898
0,12755	0,12543	0,12331	0,11907	0,11695	0,11058	0,10846
0,13972	0,13760	0,13548	0,13124	0,12912	0,12275	0,12063

Aplicando la ecuación general del sistema tetragonal se han calculado los  $\text{sen}^2\theta$  teóricos pero sólo coinciden con algunos de los  $\text{sen}^2\theta$  experimentales como puede verse en la Tabla XLIII, no apareciendo el valor 0,00460 que corresponde a una intensidad relativa de 100.

TABLA XLIII

Indices	$\text{sen}^2\theta$ teóricos	$\text{sen}^2\theta$ experimentales
100	0,00212	0,00297
001	0,00244	0,01198
110	0,00424	0,00403
101	0,01456	0,01450
111	0,01668	0,01637
300	0,01908	0,01870
310	0,02120	0,02134
231	0,04000	0,03965
220	0,01696	0,01704
221	0,02940	0,02903

Por lo tanto, se puede asegurar que ninguna de las cinco sustancias cristalizan en el sistema tetragonal.

#### VI.4.2.2.3. Sistema ortorrómbico

Como en este sistema se cumple que  $a \neq b \neq c$ , la ecuación para él será:

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} = Ah^2 + Bk^2 + Cl^2$$

El problema de asignación de índices presenta más dificultades, ya que hay que determinar tres parámetros A,

B y C, a partir de los  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  experimentales.

Es evidente que se puede formar la ecuación cuadrática anterior en las formas:

$$\text{sen}^2 \theta_{100} = \text{sen}^2 \theta_{110} - \text{sen}^2 \theta_{010} = A + B - B = A$$

$$\text{sen}^2 \theta_{100} = \text{sen}^2 \theta_{101} - \text{sen}^2 \theta_{001} = A + C - C = A$$

-----

$$\text{sen}^2 \theta_{100} = \text{sen}^2 \theta_{1kl} - \text{sen}^2 \theta_{0kl} = A + K_1^2 B + l_1^2 C - K_1^2 B - l_1^2 C = A$$

Igualmente se tiene que:

$$\text{sen}^2 \theta_{010} = \text{sen}^2 \theta_{h1l} - \text{sen}^2 \theta_{h0l} = Ah_1^2 + B + l_1^2 C - Ah_1^2 - Cl_1^2 = B$$

$$\text{sen}^2 \theta_{001} = \text{sen}^2 \theta_{hkl} - \text{sen}^2 \theta_{hk0} = Ah_1^2 + Bk_1^2 + C - Ah_1^2 - Bk_1^2 = C$$

De la observación de las tres últimas expresiones se puede deducir que, si entre todos los valores de  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales se efectúan todas las diferencias posibles, es muy probable que aparezcan valores que correspondan a los coeficientes A, B y C y que se repitan varias veces.

El valor que se repita más veces se puede tomar como  $\text{sen}^2 \theta_{100} = A$ ; se comprueba si  $\text{sen}^2 \theta_{200} = 4A$ , se encuentra entre los valores de los  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  experimentales. Si se cumple esta condición, se puede admitir, en principio, que este valor es A.

Si se considera como  $\text{sen}^2 \theta_{010} = B$ , otro de los valores que se repite y se comprueba que el  $\text{sen}^2 \theta = 4B$ , existe en la lista de valores experimentales, se puede admitir también que este valor es B.

Con estos valores de A y B se calculan todos los  $\text{sen}^2 \theta_{hk0}$  y se comprueba si hay coincidencias con los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales. Admitidos A y B, después de comprobar que hay coincidencia entre los  $\text{sen}^2 \theta_{hk0}$  calculados y los expe-



rimentales se procede a calcular C, a partir de la siguiente expresión:

$$\text{sen}^2 \theta_{001} = C = \text{sen}^2 \theta_{011} - \text{sen}^2 \theta_{010}$$

Se supone que el primer valor, por ejemplo, de la lista de  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales es el  $\text{sen}^2 \theta_{011}$ . Se halla la diferencia entre este valor y el calculado para B y si resulta ser igual a alguna de las diferencias, este valor puede corresponder al coeficiente C.

Con los valores hallados de A, B y C, se calculan ahora todos los  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  que han de coincidir con todos los valores de  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  obtenidos experimentalmente.

Se ha empezado por efectuar todas las diferencias posibles entre los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales, estas diferencias están en las Tablas XLIV, XLV, XLVI, XLVII y XLVIII, correspondientes cada una, a un producto diferente; la Tabla XLIV corresponde a la 8-hidroxiquinoleína Merck, la Tabla XLV al 8-hidroxiquinoleato de aluminio convencional, la Tabla XLVI al 8-hidroxiquinoleato de aluminio homogéneo, la XLVII al 8-hidroxiquinoleato de galio convencional y la XLVIII al 8-hidroxiquinoleato de galio homogéneo.

El valor más frecuente, encontrado en la Tabla XLIV de diferencias, que corresponde a la 8-hidroxiquinoleína Merck, es 0,00434, con un error de  $\pm 0,00050$  y que puede admitirse como A, ya que  $4 \cdot 0,00434 = 0,01736$  existe en dicha tabla.

El segundo valor más frecuente es 0,00850 y como también existe el valor  $4 \cdot 0,00850 = 0,03400$  puede admitirse aquel valor para B.

El valor de C será:

$$C = 0,00850 - 0,00628 = 0,00222$$

Diferencias entre los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales de la 8-hidroxiinolefina

[illegible]

TABLA XLV

Diferencias entre los sen<sup>2</sup>  $\theta$  experimentales del 8-hidroxiquinoleato de aluminio  
obtenido por precipitación convencional

000304	0	000470	000563	000945	001099	001127	001218	001481	001763	001887	002149	002420	002618	002762	002918	004023	004462	004895	15430	005812	006269	006577	007097	010538	016135	017400																																																																																																																																																																																																																																																																																																															
000410	0	000706	0	000166	000060	0	000359	000253	000193	0	000845	000635	000475	000282	0	000736	000689	000627	000436	000154	0	000823	000717	000657	000464	00028	0	00091	0	000117	001071	001011	000818	001292	001100	000818	000664	000636	000545	000282	0	001583	001477	001417	001224	000942	000788	000760	000569	000406	000124	0	001688	000386	000262	0	001845	001739	001679	001466	001204	001050	001022	000931	000668	000367	000333	000271	0	002420	002216	002070	001950	001757	001475	001321	001293	001202	000899	000685	000731	000469	000199	0	002762	002458	002352	002209	001973	001819	001791	001700	001437	001155	001031	000769	000498	000300	000156	0	004023	003719	003613	003553	003360	003078	002924	002876	002805	002542	002260	002136	001874	001603	001405	001261	001105	0	004462	004158	004052	003992	003799	003517	003363	003335	003244	002981	002699	002575	002313	002042	001844	001700	001544	000439	0	004895	004551	004445	004385	004192	003910	003756	003728	003637	003374	003092	002968	002705	002435	002237	002093	001937	000832	000393	0	005812	005508	005402	005342	005149	004867	004713	004685	004594	004331	004092	003925	003663	003392	003194	003050	002884	001789	001350	000557	000430	0	006269	005965	005859	005799	005606	005324	005170	005142	005051	004788	004506	004386	004120	003949	003661	003387	003351	002246	001807	001414	000839	000457	0	006577	006273	006167	006107	005914	005632	005478	005450	005359	005096	004814	004690	004428	004157	003969	003819	003659	002554	002115	001722	001147	000765	000308	0	007097	006793	006687	006627	006434	006152	005998	005970	005879	005616	005334	005210	004948	004677	004479	004335	004179	003074	002635	002242	001667	001285	000828	000520	0	010538	010234	010128	010068	009875	009593	009438	009411	009320	009057	008775	008651	008389	008118	007920	007776	007620	005515	005108	004726	004289	003961	003441	0	016135	015831	015725	015665	015472	015190	015036	015008	014917	014654	014372	014248	013986	013715	013517	013373	013217	012112	011673	011280	010705	009866	009558	009038	005597	0	017400	017096	016990	016930	016737	016455	016301	016273	016182	015919	015637	015513	015251	014980	014782	014538	014482	013377	012938	012545	011970	011588	011131	010823	010333	006862	001255	0

TABLA XLVI

Diferencias entre los sen<sup>2</sup>  $\theta$  experimentales del 8-hidroxiquinoleato de aluminio  
obtenido por precipitación homogénea

00296	00456	00399	00191	00445	00628	00175	00165	00206	00240	00274	00292	00249	00397	00469	00443	00450	00457	00470	00543	00587	00629	00651	00824	00870	012230	013554		
0																												
00298	00102	0																										
00456	00160	00059	0																									
00899	00643	00541	000483	0																								
00191	00896	00793	00735	00252	0																							
00445	00149	001047	00999	00506	00254	0																						
00628	00132	001230	001172	00889	00437	000183	0																					
00175	00419	001317	001259	00076	00524	00270	00037	0																				
00165	00158	001467	001409	00026	00574	00420	00237	00010	0																			
00206	001790	001688	001630	001147	00095	00541	00458	000371	00221	0																		
00240	00214	002012	001954	00471	001219	00096	00282	00095	00545	00024	- 0																	
00274	00428	002326	002268	001785	001533	001279	00096	000109	00089	00538	00034	0																
00292	00266	002514	002456	001973	001721	001467	001284	001197	001047	000326	00502	000188	0															
00249	00293	002851	002793	002310	002098	001804	001621	001534	001384	001163	000838	00522	000337	0														
00397	00401	003299	003241	002758	002506	002252	002099	001892	001611	001287	000973	000785	000448	0														
00397	003675	003573	003515	003032	002780	002526	002343	002256	002106	001885	001561	001247	000959	000722	000274	0												
00469	003893	003791	003723	003350	002998	002744	002561	002474	002324	002103	001779	001465	001277	000940	000492	000218	0											
00423	004137	004036	003977	003494	003242	002988	002805	002718	002568	002347	002023	001709	001521	001184	000736	000462	000244	0										
00502	004206	004104	004046	003663	003311	003057	002874	002787	002637	002416	002092	001778	001590	001253	000805	000531	000313	000069	0									
00457	004275	004173	004115	003632	003380	003126	002943	002856	002706	002485	002161	001847	001659	001322	000874	000600	000382	000138	000069	0								
00470	004444	004342	004284	003801	003549	003296	003112	003025	002875	002654	002330	002016	001828	001491	001043	000769	000551	000337	000238	000169	0							
00549	005197	005095	005037	004554	004302	004048	003865	003778	003628	003407	003083	002769	002581	002244	001796	001522	001304	001060	000991	000822	000753	0						
00587	005581	005479	005421	004938	004686	004432	004249	004162	004012	003791	003467	003153	002965	002628	002180	001906	001688	001444	001375	001306	001137	000984	0					
00629	005998	005896	005838	005355	005103	004849	004666	004579	004429	004208	003884	003570	003382	003045	002597	002323	002105	001861	001792	001723	001554	000801	000400	0				
00651	006355	006253	006195	005712	005460	005206	005023	004936	004786	004565	004241	003927	003729	003402	002954	002680	002462	002218	002149	002080	001911	001158	000774	000367	0			
00824	007947	007845	007787	007304	007052	006798	006615	006528	006378	006157	005833	005519	005331	004994	004546	004272	004050	003810	003741	003672	003503	002750	002356	001949	001592	0		
00970	009574	009472	009414	008931	008679	008425	008242	008155	008005	007784	007460	007146	006958	006621	006173	005899	005681	005437	005368	005299	005130	004377	003993	003576	003219	002827	0	
012230	011934	011832	011774	011291	011039	010785	010602	010515	010365	010144	009820	009506	009318	008981	008533	008259	008041	007797	007728	007659	007490	006737	006353	005936	005579	005197	0	
013554	013658	013556	013498	013015	012763	012509	012326	012229	012089	011868	011544	011230	011042	010705	010257	009983	009765	009521	009452	009383	009214	008461	008077	007660	007303	006924	006574	0

TABLA XLVII

Diferencias entre los sen<sup>2</sup>  $\theta$  experimentales del 8-hidroxiquinoleato de galio  
obtenido por precipitación convencional

Q0256	Q0400	Q0453	Q0542	Q0193	Q0141	Q01513	Q01704	Q01770	Q01851	Q02157	Q02402	Q02888	Q03975	Q04150	Q04383	Q04545	Q04710	Q05783	Q05869	Q07574	Q08200	Q12456	Q11247	Q11895	Q13593
0																									
Q01256	Q01400	Q01518	Q01556	Q01588	Q01641	Q01653	Q01688	Q01704	Q01713	Q01724	Q01735	Q01746	Q01757	Q01768	Q01779	Q01790	Q01801	Q01812	Q01823	Q01834	Q01845	Q01856	Q01867	Q01878	Q01889
Q0193	Q0204	Q0215	Q0226	Q0237	Q0248	Q0259	Q0270	Q0281	Q0292	Q0303	Q0314	Q0325	Q0336	Q0347	Q0358	Q0369	Q0380	Q0391	Q0402	Q0413	Q0424	Q0435	Q0446	Q0457	Q0468
Q0479	Q0490	Q0501	Q0512	Q0523	Q0534	Q0545	Q0556	Q0567	Q0578	Q0589	Q0600	Q0611	Q0622	Q0633	Q0644	Q0655	Q0666	Q0677	Q0688	Q0699	Q0710	Q0721	Q0732	Q0743	Q0754
Q0765	Q0776	Q0787	Q0798	Q0809	Q0820	Q0831	Q0842	Q0853	Q0864	Q0875	Q0886	Q0897	Q0908	Q0919	Q0930	Q0941	Q0952	Q0963	Q0974	Q0985	Q0996	Q1007	Q1018	Q1029	Q1040
Q1051	Q1062	Q1073	Q1084	Q1095	Q1106	Q1117	Q1128	Q1139	Q1150	Q1161	Q1172	Q1183	Q1194	Q1205	Q1216	Q1227	Q1238	Q1249	Q1260	Q1271	Q1282	Q1293	Q1304	Q1315	Q1326
Q1337	Q1348	Q1359	Q1370	Q1381	Q1392	Q1403	Q1414	Q1425	Q1436	Q1447	Q1458	Q1469	Q1480	Q1491	Q1502	Q1513	Q1524	Q1535	Q1546	Q1557	Q1568	Q1579	Q1590	Q1601	Q1612
Q1623	Q1634	Q1645	Q1656	Q1667	Q1678	Q1689	Q1700	Q1711	Q1722	Q1733	Q1744	Q1755	Q1766	Q1777	Q1788	Q1799	Q1810	Q1821	Q1832	Q1843	Q1854	Q1865	Q1876	Q1887	Q1898
Q1909	Q1920	Q1931	Q1942	Q1953	Q1964	Q1975	Q1986	Q1997	Q2008	Q2019	Q2030	Q2041	Q2052	Q2063	Q2074	Q2085	Q2096	Q2107	Q2118	Q2129	Q2140	Q2151	Q2162	Q2173	Q2184
Q2195	Q2206	Q2217	Q2228	Q2239	Q2250	Q2261	Q2272	Q2283	Q2294	Q2305	Q2316	Q2327	Q2338	Q2349	Q2360	Q2371	Q2382	Q2393	Q2404	Q2415	Q2426	Q2437	Q2448	Q2459	Q2470
Q2481	Q2492	Q2503	Q2514	Q2525	Q2536	Q2547	Q2558	Q2569	Q2580	Q2591	Q2602	Q2613	Q2624	Q2635	Q2646	Q2657	Q2668	Q2679	Q2690	Q2701	Q2712	Q2723	Q2734	Q2745	Q2756
Q2767	Q2778	Q2789	Q2800	Q2811	Q2822	Q2833	Q2844	Q2855	Q2866	Q2877	Q2888	Q2899	Q2910	Q2921	Q2932	Q2943	Q2954	Q2965	Q2976	Q2987	Q2998	Q3009	Q3020	Q3031	Q3042
Q3053	Q3064	Q3075	Q3086	Q3097	Q3108	Q3119	Q3130	Q3141	Q3152	Q3163	Q3174	Q3185	Q3196	Q3207	Q3218	Q3229	Q3240	Q3251	Q3262	Q3273	Q3284	Q3295	Q3306	Q3317	Q3328
Q3339	Q3350	Q3361	Q3372	Q3383	Q3394	Q3405	Q3416	Q3427	Q3438	Q3449	Q3460	Q3471	Q3482	Q3493	Q3504	Q3515	Q3526	Q3537	Q3548	Q3559	Q3570	Q3581	Q3592	Q3603	Q3614
Q3625	Q3636	Q3647	Q3658	Q3669	Q3680	Q3691	Q3702	Q3713	Q3724	Q3735	Q3746	Q3757	Q3768	Q3779	Q3790	Q3801	Q3812	Q3823	Q3834	Q3845	Q3856	Q3867	Q3878	Q3889	Q3900
Q3911	Q3922	Q3933	Q3944	Q3955	Q3966	Q3977	Q3988	Q3999	Q4010	Q4021	Q4032	Q4043	Q4054	Q4065	Q4076	Q4087	Q4098	Q4109	Q4120	Q4131	Q4142	Q4153	Q4164	Q4175	Q4186
Q4197	Q4208	Q4219	Q4230	Q4241	Q4252	Q4263	Q4274	Q4285	Q4296	Q4307	Q4318	Q4329	Q4340	Q4351	Q4362	Q4373	Q4384	Q4395	Q4406	Q4417	Q4428	Q4439	Q4450	Q4461	Q4472
Q4483	Q4494	Q4505	Q4516	Q4527	Q4538	Q4549	Q4560	Q4571	Q4582	Q4593	Q4604	Q4615	Q4626	Q4637	Q4648	Q4659	Q4670	Q4681	Q4692	Q4703	Q4714	Q4725	Q4736	Q4747	Q4758
Q4769	Q4780	Q4791	Q4802	Q4813	Q4824	Q4835	Q4846	Q4857	Q4868	Q4879	Q4890	Q4901	Q4912	Q4923	Q4934	Q4945	Q4956	Q4967	Q4978	Q4989	Q4990	Q5001	Q5012	Q5023	Q5034
Q5045	Q5056	Q5067	Q5078	Q5089	Q5100	Q5111	Q5122	Q5133	Q5144	Q5155	Q5166	Q5177	Q5188	Q5199	Q5210	Q5221	Q5232	Q5243	Q5254	Q5265	Q5276	Q5287	Q5298	Q5309	Q5320
Q5331	Q5342	Q5353	Q5364	Q5375	Q5386	Q5397	Q5408	Q5419	Q5430	Q5441	Q5452	Q5463	Q5474	Q5485	Q5496	Q5507	Q5518	Q5529	Q5540	Q5551	Q5562	Q5573	Q5584	Q5595	Q5606
Q5617	Q5628	Q5639	Q5650	Q5661	Q5672	Q5683	Q5694	Q5705	Q5716	Q5727	Q5738	Q5749	Q5760	Q5771	Q5782	Q5793	Q5804	Q5815	Q5826	Q5837	Q5848	Q5859	Q5870	Q5881	Q5892
Q5903	Q5914	Q5925	Q5936	Q5947	Q5958	Q5969	Q5980	Q5991	Q6002	Q6013	Q6024	Q6035	Q6046	Q6057	Q6068	Q6079	Q6090	Q6101	Q6112	Q6123	Q6134	Q6145	Q6156	Q6167	Q6178
Q6189	Q6200	Q6211	Q6222	Q6233	Q6244	Q6255	Q6266	Q6277	Q6288	Q6299	Q6310	Q6321	Q6332	Q6343	Q6354	Q6365	Q6376	Q6387	Q6398	Q6409	Q6420	Q6431	Q6442	Q6453	Q6464
Q6475	Q6486	Q6497	Q6508	Q6519	Q6530	Q6541	Q6552	Q6563	Q6574	Q6585	Q6596	Q6607	Q6618	Q6629	Q6640	Q6651	Q6662	Q6673	Q6684	Q6695	Q6706	Q6717	Q6728	Q6739	Q6750
Q6761	Q6772	Q6783	Q6794	Q6805	Q6816	Q6827	Q6838	Q6849	Q6860	Q6871	Q6882	Q6893	Q6904	Q6915	Q6926	Q6937	Q6948	Q6959	Q6970	Q6981	Q6992	Q7003	Q7014	Q7025	Q7036
Q7047	Q7058	Q7069	Q7080	Q7091	Q7102	Q7113	Q7124	Q7135	Q7146	Q7157	Q7168	Q7179	Q7190	Q7201	Q7212	Q7223	Q7234	Q7245	Q7256	Q7267	Q7278	Q7289	Q7300	Q7311	Q7322
Q7333	Q7344	Q7355	Q7366	Q7377	Q7388	Q7399	Q7410	Q7421	Q7432	Q7443	Q7454	Q7465	Q7476	Q7487	Q7498	Q7509	Q7520	Q7531	Q7542	Q7553	Q7564	Q7575	Q7586	Q7597	Q7608
Q7619	Q7630	Q7641	Q7652	Q7663	Q7674	Q7685	Q7696	Q7707	Q7718	Q7729	Q7740	Q7751	Q7762	Q7773	Q7784	Q7795	Q7806	Q7817	Q7828	Q7839	Q7850	Q7861	Q7872	Q7883	Q7894
Q7905	Q7916	Q7927	Q7938	Q7949	Q7960	Q7971	Q7982	Q7993	Q8004	Q8015	Q8026	Q8037	Q8048	Q8059	Q8070	Q8081	Q8092	Q8103	Q8114	Q8125	Q8136	Q8147	Q8158	Q8169	Q8180
Q8191	Q8202	Q8213	Q8224	Q8235	Q8246	Q8257	Q8268	Q8279	Q8290	Q8301	Q8312	Q8323	Q8334	Q8345	Q8356	Q8367	Q8378	Q8389	Q8400	Q8411	Q8422	Q8433	Q8444	Q8455	Q8466
Q8477	Q8488	Q8499	Q8510	Q8521	Q8532	Q8543	Q8554	Q8565	Q8576	Q8587	Q8598	Q8609	Q8620	Q8631	Q8642	Q8653	Q8664	Q8675	Q8686	Q8697	Q8708	Q8719	Q8730	Q8741	Q8752
Q8763	Q8774	Q8785	Q8796	Q8807	Q8818	Q8829	Q8840	Q8851	Q8862	Q8873	Q8884	Q8895	Q8906	Q8917	Q8928	Q8939	Q8950	Q8961	Q8972	Q8983	Q8994	Q9005	Q9016	Q9027	Q9038
Q9049	Q9060	Q9071	Q9082	Q9093	Q9104	Q9115	Q9126	Q9137	Q9148	Q9159	Q9170	Q9181	Q9192	Q9203	Q9214	Q9225	Q9236	Q9247	Q9258	Q9269	Q9280	Q9291	Q9302	Q9313	Q9324
Q9335	Q9346	Q9357	Q9368	Q9379	Q9390	Q9401	Q9412	Q9423	Q9434	Q9445	Q9456	Q9467	Q9478	Q9489	Q9500	Q9511	Q9522	Q9533	Q9544	Q9555	Q9566	Q9577	Q9588	Q9599	Q9610
Q9621	Q9632	Q9643	Q9654	Q9665	Q9676	Q9687	Q9698	Q9709	Q9720	Q9731	Q9742	Q9753	Q9764	Q9775	Q9786	Q9797	Q9808	Q9819	Q9830	Q9841	Q9852	Q9863	Q9874	Q9885	Q9896
Q9907	Q9918	Q9929	Q9940	Q9951	Q9962	Q9973	Q9984	Q9995	Q10006	Q10017	Q10028	Q10039	Q10050	Q10061	Q10072	Q10083	Q10094	Q10105	Q10116	Q10127	Q10138	Q10149	Q10160	Q10171	Q10182
Q10193	Q10204	Q10215	Q10226	Q10237	Q10248	Q10259	Q10270	Q10281	Q10292	Q10303	Q10314	Q10325	Q10336	Q10347	Q10358	Q10369	Q10380	Q10391	Q10402	Q10413	Q10424	Q10435	Q10446	Q10457	Q10468
Q10479	Q10490	Q10501	Q10512	Q10523	Q10534	Q10545	Q10556	Q10567	Q10578	Q10589	Q10600	Q10611	Q10622	Q10633	Q10644	Q10655	Q10666	Q10677	Q10688	Q10699	Q10710	Q10721	Q10732	Q10743	Q10754
Q10765	Q10776	Q10787	Q10798	Q10809	Q10820	Q10831	Q10842	Q10853	Q10864	Q10875	Q10886	Q10897	Q10908	Q10919	Q10930	Q10941	Q10952	Q10963	Q10974	Q10985	Q10996	Q11007	Q11018	Q11029	Q11040
Q11051	Q11062	Q11073	Q11084	Q11095	Q11106	Q11117	Q11128	Q11139	Q11150	Q11161	Q11172	Q11183	Q11194	Q11205	Q11216	Q11227	Q11238	Q11249	Q11260	Q11271	Q11282	Q11293	Q11304	Q11315	Q11326
Q11337	Q11348	Q11359	Q11370	Q11381	Q11392	Q11403	Q11414	Q11425	Q11436	Q11447	Q11458	Q11469	Q11480	Q11491	Q11502	Q11513	Q11524	Q11535	Q11546	Q11557	Q11568	Q11579	Q11590	Q11601	Q11612
Q11623	Q11634	Q11645	Q11656	Q11667	Q11678	Q11689	Q11700	Q11711	Q11722	Q11733	Q11744	Q11755	Q11766	Q11777	Q11788	Q11799	Q11810	Q11821	Q11832	Q11843	Q11854	Q11865	Q11876	Q11887	Q11898
Q11909	Q11920	Q11931	Q11942	Q11953	Q11964	Q11975	Q11986	Q11997	Q12008	Q12019	Q12030	Q12041	Q12052	Q12063	Q12074	Q12085	Q12096	Q12107	Q12118	Q12129	Q12140	Q12151	Q12162	Q12173	Q12184
Q12195	Q12206	Q12217	Q12228	Q12239	Q12250	Q12261	Q12272	Q12283	Q12294	Q12305	Q12316														



Con los valores:

$$A = 0,00434$$

$$B = 0,00850$$

$$C = 0,00222$$

y aplicando la ecuación general del sistema ortorrómbico, se han calculado los  $\text{sen}^2 \theta$  teóricos, pero sólo coinciden con algunos de los experimentales, no apareciendo, entre otros, el  $\text{sen}^2 \theta_{\text{exp}} = 0,00628$  y que corresponde a una intensidad relativa de 23.

Se ha considerado, en segundo lugar, que los parámetros sean:

$$A = 0,00850$$

$$B = 0,00434$$

$$C = 0,00628 - 0,00434 = 0,00194$$

que también se repiten con frecuencia. Se ha operado de forma análoga, pero tampoco se ha podido hacer coincidir los  $\text{sen}^2 \theta$  teóricos con todos los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales, no apareciendo, en este caso, entre los teóricos, el  $\text{sen}^2 \theta_{\text{exp}} = 0,00680$  de intensidad relativa 100.

Por lo tanto, se puede decir que, la 8-hidroxiquinoleína Merck, no cristaliza en el sistema ortorrómbico.

El valor más frecuente, encontrado en la Tabla XLV de diferencias, es 0,00620, con un error de  $\pm 0,00050$  y que puede admitirse como A ya que  $4 \cdot 0,00620 = 0,02480$  aparece en dicha Tabla.

El segundo valor más frecuente es 0,00432 y como también existe el valor  $4 \cdot 0,00432 = 0,01728$  puede admitirse aquel valor para B.

El valor de C será:

$$C = 0,00432 - 0,00304 = 0,00128$$

Con los valores:

$$A = 0,00620$$

$$B = 0,00432$$

$$C = 0,00128$$

Aplicando la ecuación general del sistema ortorrómbico se han calculado los  $\text{sen}^2 \theta$  teóricos, pero sólo coinciden con algunos de los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales, como puede verse en la Tabla XLIX, no apareciendo el  $\text{sen}^2 \theta_{\text{exp}} = 0,01481$  y que corresponde a una intensidad relativa de 100.

TABLA XLIX

Indices	$\text{sen}^2 \theta$ teóricos	$\text{sen}^2 \theta$ experimentales
010	0,00432	0,00410
002	0,00512	0,00470
100	0,00620	0,00663
012	0,00944	0,00945
110	0,01052	0,01099
102	0,01132	0,01127
111	0,01180	0,01218
103	0,01772	0,01763
021	0,01856	0,01887
201	0,02608	0,02618
210	0,02912	0,02918
031	0,04016	0,04023



Se ha considerado, en segundo lugar, que los pará  
metros sean:

$$A = 0,00432$$

$$B = 0,00620$$

$$C = 0,00620 - 0,00304 = 0,00316$$

Se ha operado de forma análoga, pero tampoco se ha podido hacer coincidir los  $\text{sen}^2 \theta$  teóricos con todos los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales, no apareciendo tampoco en este caso, entre los teóricos el  $\text{sen}^2 \theta \text{ exp} = 0,01481$  de intensidad de 100.

Por lo tanto, el 8-hidroxiquinoleato de aluminio obtenido por el método convencional, no cristaliza en el sistema ortorrómbico.

El valor más frecuente, encontrado en la Tabla XLVI de diferencias, es 0,00505, con un error de  $\pm 0,00050$  y puede admitirse como A, ya que  $4 \cdot 0,00505 = 0,02020$  existe en dicha Tabla.

El segundo valor más frecuente es 0,00230 y como también existe el valor  $4 \cdot 0,00920$  puede admitirse aquel va  
lor para B.

El valor C será:

$$C = 0,00296 - 0,00230 = 0,00066$$

Con los valores:

$$A = 0,00505$$

$$B = 0,00230$$

$$C = 0,00066$$

Y aplicando la ecuación general de este sistema se han calculado los  $\text{sen}^2 \theta$  teóricos pero solo coinciden con algunos de los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales.

Se ha considerado, en segundo lugar,  $A = 0,00380$ , también muy frecuente, por tanto, los parámetros serán:

$$A = 0,00380$$

$$B = 0,00230$$

$$C = 0,00066$$

Aplicando la ecuación general, se han calculado los  $\text{sen}^2 \theta$  teóricos, obteniéndose una total coincidencia con los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales, pudiendo asignarse los índices de Miller correspondientes. Los resultados obtenidos figuran en la Tabla L, que consta de tres columnas, en la primera se encuentran los valores de los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales, en la segunda columna los valores de los  $\text{sen}^2 \theta$  teóricos y en la tercera los índices de Miller correspondientes.

El valor más frecuente, encontrado en la Tabla XLVII de diferencias es 0,00281, con un error de  $\pm 0,00050$  y que puede admitirse como A ya que  $4 \cdot 0,00281 = 0,01124$  existe en dicha Tabla.

El segundo valor más frecuente es 0,00535 y como también existe el valor  $4 \cdot 0,00535 = 0,02140$  puede admitirse aquel valor para B.

El valor de C será:

$$C = 0,00535 - 0,00295 = 0,00240$$

Con los valores:

$$A = 0,00281$$

$$B = 0,00535$$

$$C = 0,00240$$

TABLA L

Asignación de índices de Miller para el 8-Hidroxiquinoleato  
de aluminio obtenido por precipitación homogénea

$\text{sen}^2 \theta_{\text{exp}}$	$\text{sen}^2 \theta_{\text{teóricos}}$	Indíces
0,00296	0,00296	011
0,00398	0,00380	100
0,00456	0,00446	101
0,00939	0,00920	020
0,01191	0,01204	113
0,01445	0,01436	104
0,01628	0,01586	201
0,01715	0,01750	210
0,01865	0,01880	015
0,02086	0,02070	030
0,02410	0,02440	220
0,02724	0,02714	132
0,02912	0,02950	125
0,03249	0,03296	026
0,03697	0,03684	302
0,03971	0,04014	303
0,04189	0,04184	233
0,04433	0,04406	321
0,04502	0,04476	304
0,04571	0,04604	322
0,04740	0,04736	044
0,05493	0,05490	330
0,05877	0,05816	051
0,06294	0,06310	410
0,06651	0,06674	403
0,08243	0,08216	431
0,09870	0,09826	441
0,12230	0,12164	533
0,13954	0,13976	611

y aplicando la ecuación del sistema ortorrómbico, se han calculado los  $\text{sen}^2 \theta$  teóricos pero sólo coinciden con algunos de los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales, no apareciendo, entre otros, el  $\text{sen}^2 \theta_{\text{exp}} = 0,00400$  y que corresponde a una intensidad relativa de 51, ni el  $\text{sen}^2 \theta_{\text{exp}} = 0,00453$  que tiene una intensidad relativa de 90.

Se ha considerado, en segundo lugar, que los parámetros sean:

$$A = 0,00281$$

$$B = 0,00600$$

$$C = 0,00600 - 0,00295 = 0,00305$$

Se ha operado de forma análoga, pero tampoco se ha podido hacer coincidir los  $\text{sen}^2 \theta$  teóricos con todos los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales.

A la vista de los resultados anteriores, se ha intentado calcular B teniendo en cuenta que, entre los valores de  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales es de esperar que se encuentren algunos que sean del tipo  $\text{sen}^2 \theta_{hk0}$  y que, por tanto, se pueda poner:

$$\text{sen}^2 \theta_{hk0} = Ah^2 + Bk^2$$

de donde:

$$\text{sen}^2 \theta_{hk0} - Ah^2 = Bk^2$$

Si a todos los valores de  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  experimentales se le resta  $Ah^2$ , es decir, A, 4A, 9A, etc., entre todos estos valores habrá alguno que se repita y que debe corresponder, por tanto, a  $Bk^2$ , es decir, a B o a 4B, etc. Lo más probable es que el valor que se repita sea el B.

Operando de esta forma y considerando como  $A = 0,00281$ , por ser el valor más frecuente en la Tabla XLVII de diferencias, se ha llegado a los valores de la Tabla LI, en la que se puede apreciar que el valor que se repite más frecuentemente corresponde a  $0,00600$ , con un error de  $\pm 0,00050$  que tendría que corresponder al valor de  $B$ , pero es te valor ha sido ya antes considerado, no obteniéndose la total coincidencia entre los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales y los teóricos.

Por tanto, se puede asegurar que el 8-Hidroxiquinoleato de galio, obtenido por precipitación convencional no cristaliza en el sistema ortorrómbico.

El valor más frecuente encontrado en la Tabla XLVIII de diferencias es  $0,00454$ , con un error de  $\pm 0,00050$  y que puede admitirse como  $A$  ya que  $4 \cdot 0,00454 = 0,01816$  existe en dicha Tabla.

El segundo valor más frecuente es  $0,00233$  y como también existe el valor  $4 \cdot 0,00233 = 0,00932$ , puede admitirse se aquel valor para  $B$ .

El valor de  $C$  será:

$$C = 0,00297 - 0,00233 = 0,00064$$

Con los valores:

$$A = 0,00454$$

$$B = 0,00233$$

$$C = 0,00064$$

y aplicando la ecuación general de este sistema, se han calculado los  $\text{sen}^2 \theta$  teóricos, obteniéndose una total coincidencia con los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales, pudiendo asignarse los índices de Miller correspondientes. Los resultados obtene

nidos figuran en la Tabla LII, que consta de tres columnas, en la primera se encuentran los valores de los  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales, en la segunda columna los valores de los  $\text{sen}^2 \theta$  teóricos y en la tercera los índices de Miller correspondientes.

#### VI.4.2.2.4. Sistema exagonal

Por último, se ha estudiado el sistema exagonal como posible sistema cristalino de la 8-hidroxiquinoleína Merck, el 8-hidroxiquinoleato de aluminio y el 8-hidroxiquinoleato de galio obtenidos, ambos, por precipitación convencional.

Para este sistema se obtiene:

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} = A(h^2 + hk + k^2) + Cl^2$$

siendo:

$$A = \frac{\lambda^2}{3a^2} \quad \text{y} \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

Si se hace  $l = 0$ , se tiene:

$$\text{sen}^2 \theta_{hk0} = A(h^2 + hk + k^2)$$

y dando valores a hkl:

$q_1 = \text{sen}^2 \theta_{100} = A$	$q_5 = \text{sen}^2 \theta_{300} = 9A$
$q_2 = \text{sen}^2 \theta_{110} = 3A$	$q_6 = \text{sen}^2 \theta_{220} = 12A$
$q_3 = \text{sen}^2 \theta_{200} = 4A$	$q_7 = \text{sen}^2 \theta_{310} = 13A$
$q_4 = \text{sen}^2 \theta_{210} = 7A$	$q_8 = \text{sen}^2 \theta_{400} = 16A$

TABLA LI

q <sub>1</sub>	- A	-4A	-9A	- 16A	- 25A	- 36A
	0,00281	0,01124	0,02529	0,04496	0,07025	0,10116
0,00295	0,00014					
0,00400	0,00119					
0,00453	0,00172					
0,00942	0,00661					
0,01193	0,00912	0,00069				
0,01441	0,01160	0,00317				
0,01513	0,01232	0,00389				
0,01704	0,01423	0,00580				
0,01770	0,01489	0,00646				
0,01851	0,01570	0,00727				
0,02157	0,01876	0,01033				
0,02402	0,02121	0,01278				
0,02888	0,02607	0,01764	0,00359			
0,03975	0,03694	0,02851	0,01446			
0,04150	0,03869	0,03026	0,01621			
0,04383	0,04102	0,03259	0,01854			
0,04545	0,04264	0,03421	0,02016	0,00049		
0,04710	0,04429	0,03586	0,02181	0,00214		
0,05783	0,05502	0,04659	0,03254	0,01287		
0,05869	0,05588	0,04745	0,03340	0,01373		
0,07574	0,07293	0,06450	0,05045	0,03078	0,00549	
0,08200	0,07919	0,07076	0,05761	0,03704	0,01175	
0,08456	0,08175	0,07332	0,05927	0,03960	0,01431	
0,11247	0,10996	0,10123	0,08718	0,06751	0,04222	0,01131
0,11895	0,11614	0,10771	0,09366	0,07399	0,04870	0,01779
0,13593	0,13312	0,12469	0,11064	0,09097	0,06568	0,03477

TABLA LII

Asignación de índices de Miller para el 8-hidroxiquinoleato  
de galio obtenido por precipitación homogénea

$\text{sen}^2\theta_{\text{exp}}$	$\text{sen}^2\theta_{\text{teóricos}}$	Indíces
0,00297	0,00297	011
0,00403	0,00454	100
0,00463	0,00489	010
0,00949	0,00932	020
0,01198	0,01188	022
0,01450	0,01450	121
0,01637	0,01642	122
0,01704	0,01701	114
0,01870	0,01880	201
0,02134	0,02113	211
0,02415	0,02392	203
0,02903	0,02830	204
0,03700	0,03728	040
0,03965	0,03977	231
0,04154	0,04150	301
0,04430	0,04438	142
0,04556	0,04575	312
0,04740	0,04758	143
0,05812	0,05800	242
0,06320	0,06279	150
0,07223	0,07264	400
0,07644	0,07641	250
0,08234	0,08260	421
0,09807	0,09807	425
0,12755		
0,13972	0,14023	533



La razón tres aparece varias veces:

$$q_2/q_1 = q_5/q_2 = q_6/q_3 = 3$$

Si se excluye la celcilla unidad cúbica y la razón tres aparece en cierto número de veces, se puede asegurar que la celdilla es exagonal, si además se confirma que al dividir los valores experimentales de  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  por  $\text{sen}^2 \theta_{100} = A$ , se obtiene la secuencia 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, ..., etc.

Una vez obtenido A, se procede al cálculo de C, partiendo de la expresión:

$$\text{sen}^2 \theta_{hkl} - A(h^2 + hk + k^2) = Cl^2$$

y dando valores convenientes a hkl, se tiene:

$$\text{sen}^2 \theta_{101} - A = C$$

$$\text{sen}^2 \theta_{111} - 3A = C$$

$$\text{sen}^2 \theta_{201} - 4A = C$$

$$\text{sen}^2 \theta_{211} - 7A = C$$

- - - - -  
- - - - -

Se construye una tabla en la que se sustraen sucesivamente a los valores de  $\text{sen}^2 \theta$  experimentales A, 3A, 4A, 7A, ..., etc., y el valor más frecuente corresponderá a C.

En nuestro caso, se ha empezado por buscar la razón tres, entre los  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  experimentales, estos cocientes están en la Tabla LIII.

TABLA LIII

8-Hidroxiquinoleína Merck	8-Hidroxiquinoleato de Aluminio Precipitación Convencional	8-Hidroxiquinoleato de galio Precipitación Convencional
0,01821/0,00628 = 2,89	0,00945/0,00304 = 3,10	0,00942/0,00295 = 3,19
0,04582/0,01494 = 3,06	0,01218/0,00410 = 2,97	0,01193/0,00400 = 2,98
0,05462/0,01821 = 2,99	0,01481/0,00470 = 3,15	0,01441/0,00453 = 3,18
0,07616/0,02573 = 2,96	0,01887/0,00663 = 2,85	0,04545/0,01513 = 3,00
0,08081/0,02682 = 3,01	0,02763/0,00945 = 2,92	0,04383/0,01441 = 3,04
0,11805/0,04098 = 2,88	0,04462/0,01481 = 3,01	0,04710/0,01513 = 3,11
0,13296/0,04582 = 2,90	0,05430/0,01887 = 2,88	0,05783/0,01851 = 3,12
0,14830/0,04901 = 3,02	0,06269/0,02149 = 2,92	0,07574/0,02402 = 3,15
0,15248/0,05003 = 3,04	0,06577/0,02149 = 3,06	0,08200/0,02888 = 2,83
0,16336/0,05462 = 2,99	0,07097/0,02420 = 2,93	0,08456/0,02888 = 2,92
0,20802/0,07209 = 2,88	0,16135/0,05430 = 2,97	0,13593/0,04383 = 3,10
	0,17400/0,05812 = 2,99	

Pero no se ha podido encontrar ningún A que al dividir por él, todos los  $\text{sen}^2 \theta_{hkl}$  experimentales de cada uno de los tres productos, se obtenga la sucesión de este sistema.

Luego por exclusión, se puede decir que la 8-hidroxiquinoleína Merck, y el 8-hidroxiquinoleato de aluminio y el 8-hidroxiquinoleato de galio obtenidos por precipitación convencional deben cristalizar o en el sistema monoclínico o en el triclínico.

En la Tabla LIV, se ha resumido los resultados obtenidos en la determinación del sistema cristalino de los cinco compuestos estudiados.

TABLA LIV

COMPUESTO	SISTEMA CRISTALINO
8-Hidroxiquinoleína Merck	Monoclínico o Triclínico
8-Hidroxiquinoleato de aluminio Precipitación Convencional	Monoclínico o Triclínico
8-Hidroxiquinoleato de aluminio Precipitación Homogénea	Ortorrómico
8-Hidroxiquinoleato de galio Precipitación Convencional	Monoclínico o Triclínico
8-Hidroxiquinoleato de galio Precipitación Homogénea	Ortorrómico

#### VI.4.2.3. Cálculo de los parámetros de la celdilla unidad y determinación de la densidad

A partir de los A, B y C calculados para el 8-hidroxiquinoleato de aluminio y el 8-hidroxiquinoleato de galio obtenidos por precipitación homogénea, se pueden deter-

minar los parámetros de la celdilla unidad, por las relaciones:

$$A = \frac{\lambda^2}{4a^2} \quad ; \quad B = \frac{\lambda^2}{4b^2} \quad ; \quad C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$$

Donde  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación  $K_{\alpha}$  del Cu, y a, b y c son los parámetros de la celdilla unidad.

Como

$$\lambda_{K_{\alpha}Cu} = 1,54178 \text{ \AA}$$

Y para el 8-hidroxiquinoleato de aluminio:

$$A = 0,00380$$

$$B = 0,00230$$

$$C = 0,00066$$

Se obtienen los valores de:

$$a = 12,50 \text{ \AA}$$

$$b = 16,07 \text{ \AA}$$

$$c = 30,00 \text{ \AA}$$

como dimensiones de la celdilla unidad.

Para el 8-hidroxiquinoleato de galio:

$$A = 0,00454$$

$$B = 0,00233$$

$$C = 0,00064$$

de donde se obtienen los valores de:

$$a = 11,44 \text{ \AA}$$

$$b = 15,97 \text{ \AA}$$

$$c = 30,47 \text{ \AA}$$

como parámetros de la celdilla unidad.

A partir de estos valores, se pueden calcular el número de moléculas por celdilla unidad, ya que vendrán dados por:

$$n^{\circ} \text{ molec.} = \frac{a.b.c.D.\text{sen}\beta}{P_m/n} = \frac{V.D.N.}{P_m}$$

donde:

$a, b, c$  = parámetros de la celdilla unidad.

$D$  = densidad del compuesto.

$P_m$  = peso molecular del compuesto

$N$  = número de Avogadro

$\text{sen } \beta = 1$ , ya que en este caso,  $\beta = 90^{\circ}$ , por tratarse de una celdilla ortorrómbica.

$V$  = volumen de la celdilla unidad

De la expresión anterior se pone de manifiesto la necesidad de determinar la densidad de los precipitados.

Para ello, se ha utilizado un picnómetro de 10 cc de capacidad y éter sulfúrico como líquido inmiscible con el precipitado.

Se pesa primero el picnómetro vacío y seco; después se llena de éter sulfúrico y después de secar con cuidado el exterior, se pesa éste. Se calcula el volumen del frasco, hallando la diferencia entre su peso cuando está lleno y cuando está vacío.

Después se vacía y seca, y se introduce precipitado en él, hasta alrededor de una tercera parte de su volumen, y se pesa. La diferencia entre este peso y el del picnómetro vacío es el peso aparente del sólido. Después se añade éter, hasta el enrase procurando que no quede ninguna burbuja de aire ocluida, se seca exteriormente y se vuelve a pesar.

Considerando:

A = Peso del picnómetro vacío y seco.

B = Peso del picnómetro lleno de éter.

C = Peso del picnómetro con precipitado.

D = Peso del picnómetro con precipitado y éter.

El peso aparente del éter que ocupa el mismo volumen que el precipitado será:

$$P' = B + C - A - D$$

Luego la densidad, no corregida del empuje del aire, vale:

$$D' = \frac{C - A}{B + C - A - D} \cdot \Delta$$

donde  $\Delta$  es la densidad del éter.

Para reducir las pesadas al vacío, se añade el término  $\sigma(1-D')$ , siendo  $\sigma = 0,0012$  la densidad del aire. Obteniéndose como densidad corregida:

$$D = D' + \sigma(1 - D')$$

Siguiendo este método, se han realizado cinco experimentos para cada compuesto.

Para el 8-hidroxiquinoleato de aluminio, los resultados obtenidos son:

$$\begin{aligned} 1^{\circ}. - \quad & A = 15,8056 \text{ g} \\ & B = 23,3471 \text{ g} \quad \Delta = 0,7360 \text{ g/cc} \\ & C = 16,2522 \text{ g} \quad \sigma = 0,0012 \text{ g/cc} \\ & D = 23,5482 \text{ g} \end{aligned}$$

$$D' = \frac{0,4466}{0,2465} \cdot 0,7360 = 1,3333 \text{ g/cc}$$

$$D = 1,3333 + 0,0012 (1 - 1,3333) = 1,3329 \text{ g/cc}$$

$$\begin{aligned} 2^{\circ}. - \quad & A = 15,8059 \text{ g} \\ & B = 23,3341 \text{ g} \\ & C = 16,1906 \text{ g} \\ & D = 23,4953 \text{ g} \end{aligned}$$

$$D' = \frac{0,3847}{0,2247} \cdot 0,7360 = 1,2561 \text{ g/cc}$$

$$D = 1,2561 + 0,0012 (1 - 1,2561) = 1,2558 \text{ g/cc}$$

$$\begin{aligned} 3^{\circ}. - \quad & A = 15,8055 \text{ g} \\ & B = 23,3472 \text{ g} \\ & C = 16,2520 \text{ g} \\ & D = 23,5483 \text{ g} \end{aligned}$$

$$D' = \frac{0,4465}{0,2454} \cdot 0,7360 = 1,3400 \text{ g/cc}$$

$$D = 1,3400 + 0,0012 (1 - 1,3400) = 1,3396 \text{ g/cc}$$

$$\begin{aligned} 4^{\circ}. - \quad & A = 15,8056 \text{ g} \\ & B = 23,3468 \text{ g} \\ & C = 16,2315 \text{ g} \\ & D = 23,5342 \text{ g} \end{aligned}$$

$$D' = \frac{0,4259}{0,2384} \cdot 0,7360 = 1,3200 \text{ g/cc}$$

$$D = 1,3200 + 0,0012 (1 - 1,3200) = 1,3196 \text{ g/cc}$$

5°.-

$$A = 15,8057 \text{ g}$$

$$B = 23,3352 \text{ g}$$

$$C = 16,2002 \text{ g}$$

$$D = 23,4990 \text{ g}$$

$$D' = \frac{0,3945}{0,2307} \cdot 0,7360 = 1,2600 \text{ g/cc}$$

$$D = 1,2600 + 0,0012 (1 - 1,2600) = 1,2591 \text{ g/cc}$$

Con estos valores, se ha calculado la desviación típica:

D	d	d <sup>2</sup>
1,3329	0,0315	0,000992
1,2558	0,0456	0,002079
1,3396	0,0382	0,001459
1,3196	0,0182	0,000331
1,2591	0,0423	0,001789
$\bar{D} = 1,3014$		0,006650

Como:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum |x - \bar{x}|^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,006650}{4}} = 0,0407$$

$$D = (1,3014 \pm 0,0407) \text{ g/cc}$$

Sustituyendo este valor en la expresión del número de moléculas por celdilla unidad, se obtiene:



$$n^{\circ}_{\text{molec.}} = \frac{D.V.N}{P_m} =$$

$$= \frac{1,3014 \cdot 6026,25 \cdot 10^{-24} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{459,46} = 10,28 \approx 10$$

y por tanto, el número de moléculas por celdilla unidad es diez, ya que debe ser un número entero.

Para el 8-hidroxiquinoleato de galio, los resultados obtenidos son:

1°.-

$$A = 15,8053 \text{ g}$$

$$B = 23,3299 \text{ g}$$

$$C = 16,2480 \text{ g}$$

$$D = 23,5610 \text{ g}$$

$$D' = \frac{0,4427}{0,2116} \cdot 0,7360 = 1,5400 \text{ g/cc}$$

$$D = 1,5400 + 0,0012 (1 - 1,5400) = 1,5335 \text{ g/cc}$$

2°.-

$$A = 15,8054 \text{ g}$$

$$B = 23,3297 \text{ g}$$

$$C = 16,2478 \text{ g}$$

$$D = 23,5621 \text{ g}$$

$$D' = \frac{0,4424}{0,2100} \cdot 0,7360 = 1,5500 \text{ g/cc}$$

$$D = 1,5500 + 0,0012 (1 - 1,5500) = 1,5493 \text{ g/cc}$$

3°.-

$$A = 15,8050 \text{ g}$$

$$B = 23,3301 \text{ g}$$

$$C = 16,3038 \text{ g}$$

$$D = 23,5928 \text{ g}$$

$$D' = \frac{0,4988}{0,2361} \cdot 0,7360 = 1,5549 \text{ g/cc}$$

$$D = 1,5549 + 0,0012 (1 - 1,5549) = 1,5542 \text{ g/cc}$$

4°.-

$$A = 15,8050 \text{ g}$$

$$B = 23,3302 \text{ g}$$

$$C = 16,2472 \text{ g}$$

$$D = 23,5600$$

$$D' = \frac{0,4422}{0,2124} \cdot 0,7360 = 1,5322 \text{ g/cc}$$

$$D = 1,5322 + 0,0012 (1 - 1,5322) = 1,5315 \text{ g/cc}$$

5°.-

$$A = 15,8057 \text{ g}$$

$$B = 23,3280 \text{ g}$$

$$C = 16,2836 \text{ g}$$

$$D = 23,5753 \text{ g}$$

$$D' = \frac{0,4779}{0,2306} \cdot 0,7360 = 1,5253 \text{ g/cc}$$

$$D = 1,5253 + 0,0012 (1 - 1,5253) = 1,5246 \text{ g/cc}$$

Con estos valores, se ha calculado la desviación típica.

D	d	d <sup>2</sup>
1,5335	0,0065	0,000042
1,5493	0,0093	0,000086
1,5542	0,0142	0,000202
1,5315	0,0085	0,000072
1,5246	0,0154	0,000273
		<hr/>
		0,000639

$$\bar{D} = 1,5400 \text{ g/cc}$$

Como:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum |x - \bar{x}|^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{0,000639}{4}} = 0,0126$$

$$D = (1,5400 \pm 0,0126) \text{ g/cc}$$

Sustituyendo este valor en la expresión del número de moléculas por celdilla unidad, se obtiene:

$$n^{\circ} \text{ molec.} = \frac{1,54 \cdot 5566,77 \cdot 10^{-24} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}}{502,18} = 10,28 \approx 10$$

Luego hay diez moléculas en cada celdilla unidad.

Densidad por Rayos X

Supuesto que el número de moléculas por celdilla unidad es diez, puede calcularse la densidad del precipitado por Rayos X, sin más que despejar D, densidad, en la expresión del número de moléculas

$$D = \frac{n^{\circ} \text{ molec.} \cdot P_m}{a.b.c. \cdot N}$$

Para el 8-hidroxiquinoleato de aluminio, obtenido por precipitación homogénea, la densidad será:

$$D = \frac{10 \cdot 459,46}{6026,25 \cdot 10^{-24} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 1,26 \text{ g/cc}$$

Para el 8-hidroxiquinoleato de galio, obtenido por precipitación homogénea, la densidad será:

$$\rho = \frac{10 \cdot 502,18}{5566,77 \cdot 10^{-24} \cdot 6,023 \cdot 10^{23}} = 1,49 \text{ g/cc}$$

Estos valores serán más exactos que los picnométricos ya que están obtenidos a partir de los parámetros de la celdilla unidad, obtenidos por Rayos X.

#### VI.4.2.4. Determinación del Grupo Espacial

Para poder determinar el grupo espacial, hay que estudiar las extinciones sistemáticas de los diagramas, que imponen unas condiciones, que deben cumplir los índices de Miller.

Estas condiciones son:

Condiciones para  $hkl$

- 1.- Si  $h + k = \text{par}$ , la celdilla está centrada en la cara C (C).
- 2.- Si  $h + l = \text{par}$ , la celdilla está centrada en la cara B (B).
- 3.- Si  $l + k = \text{par}$ , la celdilla está centrada en la cara A (A).
- 4.- Si  $h + k + l = \text{par}$ , la celdilla está centrada en el cuerpo (I).
- 5.- Si  $h + k + l = \text{cualquier valor}$ , la celdilla es primitiva (P).

Condiciones para  $0kl$

- 1.- Si  $k = \text{par}$ , hay un plano de deslizamiento de  $b/2$ . (b).

- 2.- Si  $\ell$  = par, hay un plano de deslizamiento de  $c/2$ . (c).
- 3.- Si  $k + \ell$  = par, hay un plano de deslizamiento diagonal  $b/2 + c/2$ . (n)

Condiciones para  $h0\ell$

- 1.- Si  $h$  = par, hay un plano de deslizamiento de  $a/2$ . (a).
- 2.- Si  $\ell$  = par, hay un plano de deslizamiento de  $c/2$ . (c).
- 3.- Si  $h + \ell$  = par, hay un plano de deslizamiento diagonal  $a/2 + c/2$ . (n).

Condiciones para  $hk0$

- 1.- Si  $h$  = par, hay un plano de deslizamiento de  $a/2$ . (a).
- 2.- Si  $k$  = par, hay un plano de deslizamiento de  $b/2$ . (b).
- 3.- Si  $h + k$  = par, hay un plano de deslizamiento diagonal  $a/2 + b/2$ . (n).

Condiciones para  $0k0$

- 1.- Si  $k$  = par, hay un eje helicoidal.

Condiciones de  $00\ell$

- 1.- Si  $\ell$  = par, hay un eje helicoidal.

Condiciones para  $h00$

- 1.- Si  $h$  = par, hay un eje helicoidal.

Teniendo en cuenta estas condiciones generales y a la vista de los índices de Miller obtenidos en las Tablas L y LII, se ha buscado en las International Tables for X-Ray Crystallography (93) y se ha encontrado que para el 8-hidroxiquinoleato de aluminio, obtenido por precipitación homogénea, el grupo espacial debe ser:

$P_n \cdot m \cdot m$

P = celdilla primitiva.

n = plano de deslizamiento diagonal de  $b/2 + c/2$ , perpendicular al eje a.

m = plano de simetría perpendicular al eje b.

m = plano de simetría perpendicular al eje c.

Para el 8-hidroxiquinoleato de galio, obtenido por precipitación homogénea, el grupo espacial debe ser:

$$P_{2,2_1,2}$$

P = celdilla primitiva.

2 = eje binario según la dirección del eje a.

$2_1$  = eje binario helicoidal según la dirección del eje b.

2 = eje binario según la dirección del eje c.

Los resultados totales obtenidos están resumidos en la Tabla LV.

TABLA LV

Compuesto	Sistema cristalino	Parámetros celdilla unidad Å	Densidad por picnómetro g/cc	n° moléculas por celdilla unidad	Densidad por Rayos X g/cc	Grupo Espacial
8-hidroxiquinoleína Merck	Monoclínico o Triclínico	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
8-hidroxiquinoleato de aluminio convencional	Monoclínico o Triclínico	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
8-hidroxiquinoleato de aluminio homogéneo	Ortorrómico	a = 12,50 b = 16,07 c = 30,00	1,3000 + ± 0,0407	10	1,26	P <sub>nm</sub>
8-hidroxiquinoleato de galio convencional	Monoclínico o Triclínico	- - -	- - -	- - -	- - -	- - -
8-hidroxiquinoleato de galio homogéneo	Ortorrómico	a = 11,44 b = 15,97 c = 30,47	1,5400 + ± 0,0126	10	1,49	P <sub>22</sub> ,2

## **VII. CONCLUSIONES**





- 1°. Se ha encontrado, en un estudio teórico de solubilidades aparentes de los 8-hidroxiquinoleatos de aluminio (III) y galio (III), que ésta disminuye al aumentar el pH y se mantiene constante a partir de un valor aproximadamente 9,8. Experimentalmente, a pH muy alcalinos, no existe esta constancia debido a la posible formación de iones aluminato y galato.
- 2°. Se ha realizado un estudio teórico de extracción de aluminio (III) y galio (III) de una solución que contenía estos metales en concentraciones 0,010 M, utilizando como reactivo oxina en cloroformo en concentración 0,100M. Se ha encontrado que las curvas de extracción están separadas dos unidades de pH y por tanto es posible la separación cuantitativa de galio en presencia de aluminio en una sola extracción trabajando a  $\text{pH} = 2,0$ . Asimismo, la extracción separada de cada uno de los oxinatos, puede realizarse cuantitativamente en un intervalo de pH entre 4 y 10.
- 3°. Se han obtenido las condiciones óptimas para la determinación de aluminio (III) y galio (III) en medio básico, utilizando como reactivo precipitante la 8-hidroxiquinoleína y usando como técnica de Precipitación Homogénea, la volatilización del disolvente orgánico. Para ambas cationes se ha partido de una mezcla acetona-agua, ajustándose el pH de las soluciones iniciales a un valor de 9,8 con un tampón de  $\text{CONH}_4\text{-NH}_3$ . La cantidad de reactivo precipitante, para obtener resultados gravimétricamente

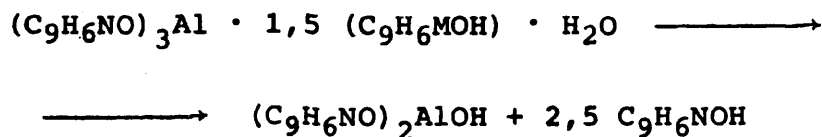
cuantitativos, es de dos con cinco veces la cantidad teórica, con una temperatura de calentamiento de 80°C, en baño de agua y un tiempo de calentamiento de tres horas.

- 4°. Las cantidades de aluminio (III) estudiadas están comprendidas entre 2,00 mg a 20,00 mg en un intervalo de concentraciones relativas de 0,0013 a 0,0132% (p/v), en contrándose resultados cuantitativos para las cantidades de 8-hidroxiquinoleína previamente estudiadas.
- 5°. Las cantidades de galio (III) estudiadas están comprendidas entre 2,12 mg a 21,22 mg en un intervalo de concentraciones relativas de 0,0014 a 0,0140% (p/v), encontrándose, también, resultados cuantitativos para las cantidades de 8-hidroxiquinoleína previamente estudiadas.
- 6°. Por Espectrofotogrametría, se ha determinado las cantidades de aluminio y galio, presentes en las soluciones procedentes del filtrado del precipitado y en las aguas de lavado. En los dos casos, las cantidades obtenidas son despreciables, del orden de 0,02 mg. Los cationes se han extraído con una solución de oxina en cloroformo al 1%, a pH 9,3. Para el aluminio se ha trabajado a una longitud de onda de 390 nm y para el galio de 392 nm, libres, ambas, de interferencias de la oxina, no siendo necesario efectuar ningún tipo de corrección debida a la absorción del reactivo.
- 7°. Trabajando a pH 10,6, la precipitación del aluminio como oxinato, ya no es cuantitativa para distintos excesos de reactivo, encontrándose la cantidad inicial de aluminio como suma del valor obtenido gravimétricamente y el que queda en solución, calculado espectrofotométricamente. La no cuantitatividad de la precipitación es posiblemente debido a la formación del aluminato a este pH.

- 8°. Una investigación al microscopio electrónico sobre ambos oxinatos de aluminio y galio obtenidos por precipitación homogénea, muestra la gran diferencia estructural con los obtenidos por precipitación convencional. Los primeros son cristales mucho más densos, puros y mejor nucleados, fáciles de lavar frente a los últimos constituidos por diminutos cristales con considerable cantidad de impurezas.
- 9°. El tamaño del cristal, calculado por Microscopía Electrónica, es del orden de 50  $\mu$  para el oxinato de aluminio y de 40-50  $\mu$  para el de galio, ambos obtenidos por precipitación homogénea, sin embargo, para los obtenidos convencionalmente, el tamaño es del orden de 1  $\mu$  para el oxinato de aluminio mientras que para el de galio no se ha podido medir debido a su pequeño tamaño.
- 10°. Del análisis elemental de los precipitados, se ha determinado que el oxinato de aluminio, obtenido por precipitación convencional y secado durante tres horas, mantiene cierta cantidad de reactivo coprecipitado, pudiéndole asignar una de las fórmulas  $\text{Ox}_3\text{Al} \cdot \text{OxH}$  ó  $\text{Ox}_3\text{Al} \cdot 1,5 \text{OxH}$ . Sin embargo, para el obtenido por precipitación homogénea, los valores obtenidos experimentalmente concuerdan con la fórmula  $\text{Ox}_3\text{Al}$ , con la que se obtienen resultados gravimétricos cuantitativos. Para los oxinatos de galio, obtenidos por los dos métodos y secados tres horas, la fórmula que puede asignarse a ambos precipitados, es  $\text{Ox}_3\text{Ga}$ .
- 11°. En todos los espectros de los oxinatos aparece una fuerte banda a 9  $\mu$ , próxima a la región de longitudes de onda comúnmente asignada a las vibraciones C-O, lo que puede indicar que esta banda puede ser característica del enlace C-O del anión oxinato, o sea, debida a una vibración diatómica asociada a este grupo.

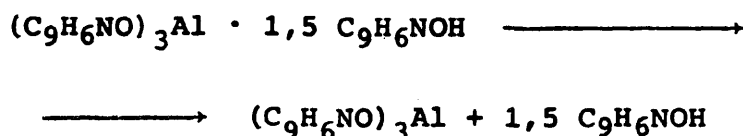
- 12°. Por Espectroscopía Infrarroja, se ha comprobado que en los espectros de la oxina y de los oxinatos de aluminio obtenidos por precipitación convencional y secado durante una hora y tres horas, aparece una banda ancha alrededor de  $3200\text{ cm}^{-1}$ , contigua a la de  $3030$  de anillos aromáticos, que indica la existencia de grupos  $\text{-OH}$  fenólicos, banda que ha desaparecido en el espectro del oxinato de aluminio obtenido por precipitación homogénea y secado durante tres horas. Además, el espectro del oxinato obtenido convencionalmente y secado durante una hora, presenta una banda ancha alrededor de los  $3400\text{ cm}^{-1}$  característica de moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$ . De todo esto puede deducirse, que los dos oxinatos de aluminio obtenidos por precipitación convencional tienen oxina coprecipitada y el secado durante una hora, tiene además cierta cantidad de agua en su molécula, mientras que el obtenido por precipitación homogénea no tiene reactivo coprecipitado y el tiempo de secado ha sido suficiente para eliminar toda la humedad.
- 13°. Para los oxinatos de galio, puede observarse que en el espectro que corresponde al obtenido por precipitación convencional y secado una hora, aparece también la banda correspondiente a grupos  $\text{-OH}$  fenólicos, banda que ha desaparecido en los otros dos espectros, correspondientes al convencional secado tres horas y al homogéneo secado igualmente tres horas. Este hecho parece poner de manifiesto la existencia de cierta cantidad de oxina coprecipitada con el primer compuesto y que ha sido eliminada en los otros dos, con el mayor tiempo de secado, obteniéndose dos espectros exactamente iguales.
- 14°. Por Termogravimetría se ha calculado que el compuesto inicialmente formado de oxinato de aluminio, obtenido por precipitación convencional y secado durante una hora a  $110^\circ\text{C}$ , puede corresponder a la fórmula química:

$\text{Ox}_3\text{Al} \cdot 1,5 \text{ OxH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , estable hasta aproximadamente los  $110^\circ\text{C}$ , temperatura a la cual empieza a descomponerse según la reacción:



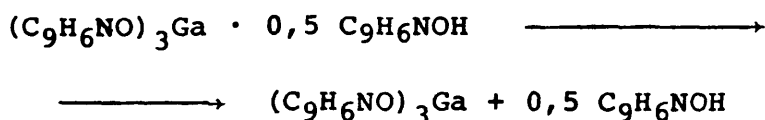
Y en la que la primera pérdida de peso sería atribuida no sólo a la volatilización de las 1,5 moléculas de oxina coprecipitada sino también a la formada por la hidrólisis del oxinato.

Para el oxinato de aluminio obtenido por precipitación convencional y secado durante tres horas a  $110^\circ\text{C}$ , se ha calculado una fórmula inicial de  $\text{Ox}_3\text{Al} \cdot 1,5 \text{ OxH}$ , estable también hasta los  $110^\circ\text{C}$ , temperatura a la que el termograma sufre una primera caída, que se atribuye a:



Para el oxinato obtenido por precipitación homogénea y secado durante tres horas a  $135^\circ\text{C}$ , se ha calculado una fórmula inicial de  $\text{Ox}_3\text{Al}$ , estable hasta aproximadamente los  $300^\circ\text{C}$ .

- 15°. Por Termogravimetría, se ha calculado que el compuesto inicialmente formado de oxinato de galio, obtenido por precipitación convencional y secado durante una hora a  $110^\circ\text{C}$ , puede corresponder a la fórmula química:  $\text{Ox}_3\text{Ga} \cdot 0,5 \text{ OxH}$ , estable hasta aproximadamente los  $110^\circ\text{C}$ , temperatura a la que empieza a descomponerse según la reacción:



Y en la que la primera pérdida de peso sería atribuida a la volatilización de las 0,5 moléculas de oxina coprecipitada.

Para los oxinatos de galio obtenidos por precipitación convencional y homogénea y secados tres horas a 110°C y 135°C, se ha calculado una fórmula inicial de  $\text{Ox}_3\text{Ga}$ , aunque el primer precipitado parece contener pequeñas cantidades de reactivo que son eliminadas a bajas temperaturas.

- 16°. Por Difracción de Rayos X, se ha determinado que, por exclusión, la oxina y el oxinato de aluminio obtenido por precipitación convencional deben cristalizar en el sistema Monoclínico o Triclínico.

El oxinato de aluminio obtenido por precipitación homogénea cristalina en el sistema Ortorrómico, pudiéndose calcular sus Índices de Miller, los parámetros de la celdilla unidad:

$$a = 12,50 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 16,07 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 30,00 \text{ \AA}$$

Densidad picnométrica =  $(1,3000 \pm 0,0407)$  g/cc

número de moléculas por celdilla unidad = 10

Densidad de Rayos X = 1,26 g/cc

Grupo Espacial:  $P_{\text{nm}}$ , que corresponde a una celdilla Primitiva, con un plano de deslizamiento diagonal de  $b/2 + c/2$ , perpendicular al eje a, con un plano de simetría perpendicular al eje b y con plano de simetría perpendicular al eje c.

- 17°. Por Difracción de Rayos X, se ha determinado que por exclusión, el oxinato de galio obtenido por precipita-

ción convencional debe cristalizar en el sistema Monoclínico o Triclínico.

El oxinato de galio obtenido por precipitación homogénea cristaliza en el sistema Ortorrómbico, pudiéndose calcular sus Índices de Miller y los parámetros de la celdilla unidad:

$$a = 11,44 \text{ \AA} \quad ; \quad b = 15,97 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 30,47 \text{ \AA}$$

Densidad picnométrica =  $(1,5400 \pm 0,0126)$  g/cc

Número de moléculas por celdilla unidad = 10

Densidad por Rayos X = 1,49 g/cc

Grupo Espacial:  $P_{22_12}$ , que corresponde a una celdilla Primitiva, con un eje binario según la dirección del eje a, un eje binario helicoidal según la dirección del eje b y un eje binario según la dirección del eje c.





## **VIII. BIBLIOGRAFIA**



- (1) BURRIEL-MARTI, F.- Cromache di Chimica. 17, 14, (1967).
- (2) STOCK, A.- Ber. dt. Chem. Ges., 33, 540, (1900).
- (3) CHANCEL, G.- C.R. Held. Seanc. Acad. Sci. Paris., 46, 987, (1858).
- (4) DORRINGTON, B.JF. y WARD, A.M.- Analyst, 55, 625, (1930).
- (5) WILLARD, H.H. y TANG, N.K.- J. Am. Chem. Soc. 59, 1190, (1937).
- (6) HOBART; WILLARD, H. y FOGG, H.C.- J. Am. Chem. Soc. 59, 1190, (1937).
- (7) VON WEIMARN, P.P.- "Zur lehre von der zuständen der materie". 1914. Th. Steinkopff. Desden (1925).
- (8) O'Rourke, J.D. y JOHNSON, R.A.- Anal Chem., 1699, 27, (1955).
- (9) KLEIN, D.H. y GORDON, L.- Talanta, 1, 334, (1958).
- (10) TURNBULL, D.- Acta Metall, 1, 684, (1953).
- (11) CRISTIAND, J.A. y NIELSEN, A.E.- Acta. Chem. Scad., 5, 673, (1951).
- (12) GORDON, L.; KLEIN, D.H. y WALMUT, T.H.- Talanta, 3, 177 y 187.(1959).
- (13) GORDON, M.L.; SALUTSKY y WILLARD, H.H.- "Precipitation from Homogeneous Solution", Wiley, New York, (1959).
- (14) GORDON, L. y ROWLEY, L.- Anal Chem., 29, 34, (1957).
- (15) MCNERNEY, W.N. y WAGNER, W.F.- Anal Chem., 1177, (1957).
- (16) FISHER, R.B.- Anal Chim. Acta. 22, 502 (1960).
- (17) FISHER, R.B.- Ibid, 22, 508 (1960).

- (18) FISHER, R.B.- Ibid, 33, 1802 (1961).
- (19) FISHER, R.B.- Anal Chem., 32, 1127 (1960).
- (20) KLEIN, D.H. y DRY, J.A.- Talanta, 13, 289 (1966).
- (21) TAKIYAMA, K.- Bull, Chem. Soc. Japan, 32, 387 (1959).
- (22) BOWESOX, D.F. y SWIFT, E.H.- Anal Chem. 30, 1288 (1958)
- (23) BURRIEL-MARTI, F. y GARATE, M.T.- Rocuol des Travaux Chimiques des Pays Bas. T. 79, n° 6 - June (1960).
- (24) PINO PEREZ, F.; BURRIEL-MARTI, F. y MARTINEZ CONEJERO, L.- Anales de Física y Química, 33 (1959).
- (25) LAMER, V.K. y DINAGAN, R.H.- J. Am. Chem. Soc., 73, 380 (1951).
- (26) ELVING, P.J. y ZOOK, W.C.- Anal Chem. 25, 502 (1953).
- (27) FLASCHKA, H. y JAKOBLKEVICH, H.- Anal Chim. Acta. 4, 247 (1950).
- (28) BURRIEL-MARTI, F. y MACEIRA VIDAN, A.- Anales de Física y Química, 58, 777 (1962).
- (29) BURRIEL-MARTI, F. y MACEIRA VIDAN, A.- Estos Anales, 59 43 (1963).
- (30) BURRIEL-MARTI, F. y MACEIRA VIDAN, A.- Estos Anales, 61 867 (1965).
- (31) BURRIEL-MARTI, F. y MACEIRA VIDAN, A.- Estos anales, 62 139 (1966).
- (32) BURRIEL-MARTI, F.; MACEIRA VIDAN, A. y ESPINOSA BOISSIER, A.- Estos Anales, 64, 723, (1968).
- (33) BURRIEL-MARTI, F.; MACEIRA VIDAN, A. y ESPINOSA BOISSIER, A.- Estos Anales, 68, 1255 (1972).
- (34) BURRIEL-MARTI, F.; MACEIRA VIDAN, A. y ESPINOSA BOISSIER, A.- Estos Anales, 70, 349, (1974).
- (35) HOWICK, L. y JONES, J.- Talanta, 8, 445, (1961).
- (36) HOWICK, L. y JONES, J.- Ibid, 9, 1037, (1962).
- (37) HOWICK, L. y JONES, J.- Ibid, 10, 197, (1963).
- (38) HOWICK, L. y JONES, J.- Ibid, 10, 189, (1963).
- (39) HOWICK, L.; FORD, N. y JONES, L.- Talanta, 10, 193, (1963).

- (40) HOWICK, L. y RIHS, T.- Talanta, 11, 667, (1964).
- (41) HOWICK, L. y JONES, J.- Ibid, 11, 757, (1964).
- (42) FIRSCHING, F. y BREWER, J.- Anal Chem., 35, 1630, (1963).
- (43) FIRSCHING, F. y SHERRILL, R.- Paper presented at South west - Southeast Regional Meeting of American Chemical Society. New Orleans, Dec. (1961).
- (44) SEGUIN, M.- C.R. Acad. Sci., Paris. 222, 952, (1946).
- (45) SEGUIN, M.- Bull. Soc. Chim. Fr. 566, (1946).
- (46) BARGELLINI, G. y BELLUCI, I.- Gazz. Chim. Ital., 53, 605, (1923).
- (47) BERG, R.- Z. Anal. Chem. 70, 341, (1927).
- (48) NIELSER, M.- Ibid. 76, 135, (1929).
- (49) BERG, R.- Pham. Ztg., Berl, 74, 1364 (1929).
- (50) OTERO, E. y MONTEQUI, R.- Soc. Esp. Física y Química, 33, 132, (1935).
- (51) FERNANDO, Q. y PHILLIPS, J.P.- J. Am. Chem. Soc., 74, 3103, (1952).
- (52) FEIGL, F.- The Chemistry of Specific, Selective and Sensitive Reactions. Academic Press, New York, (1949).
- (53) PYATNITSKII, I.V. y KHOMENKO, G.A.- Ukr. Khim. Zh. 29, 854, (1963); CA, 60, 1090 f (1964).
- (54) NISHIDA, H.- Bunseki Kagaku, 13, 263, (1964); CA, 60, 15137 g (1964).
- (55) SPACU, P.; GHEORGHIN, C. y PARALESCU.- Acad. Rep. Populare Romire. Studii Cercetari Chim., 10. 152, (1962); CA, 58, 3881 f (1963).
- (56) RAO, A.L.N. y TILIU, M.- Indian J. Chem., 3, 320, (1965); CA, 63, 17136 a (1965).
- (57) MOELLER, T. y COHEN, A.J.- Anal. Chem. 22, 686, (1950).
- (58) FRESCO, J. y FREISER, H.- Anal. Chem., 36, 372, (1964).
- (59) BANATEANU Gh. y SERBANESCU, A.- Bul. Inst. Petrol. Gazz. Geol. (Bucharest), 8, 287, (1962); CA, 59, 13345 e (1963).

- (60) ADUAN, J.A.- Rev. Acad. Cienc. Exact. Física y Química Nat. Zaragoza, 15, 41, (1960); CA, 59, 14549 f, (1963).
- (61) SALESIN, E.D. y GORDON, L.- Talanta, 4, 75, (1960).
- (62) MAREC, D.J.; SALESIN, E.D. y GORDON, L.- Ibid., 8, 293, (1961).
- (63) BORDNER, J.; SALESIN, E. y GORDON, L.- Ibid., 8, 579, (1961).
- (64) CORKINS, J.T.; PIETRZAK, R.F. y GORDON, L.- Ibid., 2, 49, (1962).
- (65) JONES, J.P.; HILEMAN, D.E. Jr. y GORDON, L.- Ibid., 10, 111, (1963).
- (66) TAKIYAMA; SALESIN, E. y GORDON, L.- Ibid., 5, 231, (1960).
- (67) JONES, J.P.; HILEMAN, O. y GORDON, L.- Ibid., 11, 855, (1964).
- (68) HOWICK, L.C. y TRIGG, W.W.- Anal Chem., 33, 302, (1961).
- (69) WEISS, H. y SHIPMAN, W.- Anal. Chem., 34, 1010, (1962).
- (70) HEYN, A. y FINSTON, H.- Anal. Chem., 32, 328, (1960).
- (71) KOSTA y DULAR, M.- Talanta, 8, 265, (1961).
- (72) BILLO, E.; ROBERTSON, B. y GRAHAM, R.- Talanta, 10, 757, (1963).
- (73) GRAHAM, R.; BILLO, E. y THOMSON, J.A.- Talanta, 11, 1641 (1964).
- (74) HIKIME, S. y GORDON, L.- Talanta, 11, 851, (1964).
- (75) JONES, J.; HILEMAN, O. y GORDON, L.- Talanta, 11, 1641, (1964).
- (76) CHALMER, R. y BASIT, M.A.- Anal. Chem., 92, 680-684, (1967).
- (77) LYLE, S. y SOUTHERN, D.- Talanta, 11, 1239, (1964).
- (78) BAILEY, T. y LYLE, S.- Talanta, 12, 563, (1965).
- (79) LACROIX, S.- Anal Chim. Acta, 1, 260, (1947).
- (80) CENTRY C.H.R. y SHERRINGTON, L.C.- Analyst, 75, 17, (1950).
- (81) UMLAND, F.- Z. Anal. Chem., 190, 186, (1962).

- (82) KASSNER, J.L. y OZIER, H.A.- Anal. Chem., 23, 1453, (1952).
- (83) KENYON, O.A. y BEWICK, H.A.- Anal. Chem., 24, 1926, (1952).
- (84) CENTRY C.H.R.- Analyst, 71, 423, (1946).
- (85) MOELLER, Th. y COHEN, A.J.- J.J. Am. Chem. Soc., 72, 3546, (1950).
- (86) MOELLER, Th. y COHEN, A.J.- Anal. Chem., 22, 666, (1950).
- (87) CHARLES, R. y FREISER, H.- Spectrochim Acta, 8, 1, (1956).
- (88) DUVAL, C. y DUPUIS.- Anal. Chim. Acta, 3, 191, (1949).
- (89) BORRELL, M. y PARIS, R.- Ibid., 4, 267, (1950).
- (90) GEILMANN y WRIGGE.- Z. anorg. Chem., 209, 135, (1932).
- (91) CHARLES, R.- Anal. Chim. Acta, 31, 405, (1964).
- (92) X-RAY POWDER PHOTOGRAPHY IN INORGANIC CHEMISTRY.- R.W. M. D'EYE and E. Want. London. Butterworths Scientific Publications. (1960).
- (93) INTERNATIONAL TABLES FOR X-RAY CRYSTALLOGRAPHY.- Publicadas por The International Union of Crustallography by the Kynoch Press. Birmigham, England, (1952).